

Über Vinylpyrazolochinone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Gerhard Ramlow

aus Berlin

1967

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

Über Vinylpyrazolochinone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Gerhard Ramlow

aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung:

29. NOV. 1967

Tag der Promotion:

22. DEZ. 1967

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, der diese Arbeit anregte, mir ihre Durchführung ermöglichte und sie stets förderte. Ich möchte ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums Dank sagen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550823_0078

I n h a l t

Allgemeiner Teil	Seite
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	4
3. Die Monomeren	4
3.1. Heterocyclische Chinone	4
3.1.1. Pyrazolochinone durch Diazoalkan-Addition	5
3.1.2. Pyrazolochinone durch Sydnon-Addition	7
3.2. 3-Vinyl-pyrazolochinone	7
3.2.1. Synthesemöglichkeiten	7
3.2.2. Vinyl Diazomethan	8
3.2.3. Die Ausgangschinone	10
3.2.4. Addition von Vinyl Diazomethan	11
3-Vinyl-5.6-dimethyl-pyrazolobenzochinon (XI)	
3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (XII)	
3.6-Divinyl-bispyrazolobenzochinon (XIIIa)	
3.2.5. Eigenschaften und orientierende Polymerisationsversuche	13
3.2.6. N-Methylierung	15
3.2.6.1. Ausbeuten der Isomeren	18
3.2.6.2. Alkaliempfindlichkeit der 5.6-Dimethyl-pyrazolobenzochinone	20
3.2.7. N-Sulfonierung	22
3.2.8. N-Sulfalkylierung mit Sultonen	23
3.2.9. Versuchte Umsetzung mit Vinylsulfonsäuremethylester	24
3.3. N-Vinylpyrazolochinone	25
3.3.1. Umvinylierungen	25
3.3.2. Ausbeutenverhältnis der Isomeren	28
3.3.3. Polymerisationsversuche	29
3.4. 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon (XLIII)	30
2.3-Dimethyl-2.3-epoxy-5-vinyl-naphthochinon (XLIV)	
3.4.1. Polymerisation von XLIV	31

3.4.2.	Reduktion des polymerisierten XLIV	32
3.5.	Epoxyde der 5.6-Dimethyl-pyrazolobenzo- chinone	32
3.5.1.	Darstellung	32
3.5.2.	Diskussion des Polymerisationsverhaltens	34
4.	Redoxharze	37
4.1.	Copolymerisation der sulfalkylierten Monomeren	37
4.2.	Copolymerisation von XII und XIIIa	39
4.2.1.	Sulfalkylierung der Copolymerisate	39
4.3.	Copolymerisation von XII und XXXIX (1.3-Divinyl-pyrazolonaphthochinon)	40
4.3.1.	Sulfalkylierung	40
4.4.	Copolymerisationsversuche mit XI	40
4.5.	Redoxharze über Epoxyverbindungen	41
4.6.	Copolymerisation von 2.3-Dimethyl-2.3- epoxy-5-vinylnaphthochinon (XLIV)	42
5.	Untersuchung der dargestellten Redoxharze	44
5.1.	Redoxkapazitäten	44
5.2.	Austauschkapazitäten	47
5.3.	Chemische Stabilität	48
6.	Redoxpotentiale der sulfalkylierten Monomeren	49
	Experimenteller Teil	53
	Zusammenfassung	76
	Literaturverzeichnis	82

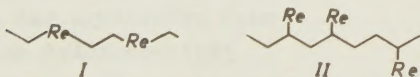
1. Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit sind Verbindungen, die zum Aufbau von Redoxharzen dienen sollen. Als Redoxharze bezeichnet man unlösliche, begrenzt quellbare makromolekulare Verbindungen, die reversible Redoxsysteme kovalent gebunden enthalten und mit einer sie umgebenden Phase Elektronen und Protonen oxydativ oder reduktiv austauschen können.

Als Redoxsysteme für solche Harze dienen überwiegend Chinone. Die erste bewußte Synthese von Harzen auf Chinonbasis beschrieben 1944 R. Griebach und H. Lauth (1). Sie kondensierten mehrwertige Phenole mit Formaldehyd und erhielten so Harze, die als Teil ihrer Polymerenketten Hydrochinone enthielten.

Man kann die Redoxharze in zwei Grundtypen einteilen:

- I. die Redoxsysteme sind Glieder,
- II. die Redoxsysteme sind Substituenten der Polymerenkette.



Re = Redoxsystem

Harze des Typs I erhält man z.B. durch

- A. Polykondensation
- B. Polyaddition

Zu Redoxharzen des Typs II kann man unter anderem gelangen durch

- A. Polymerisation Vinylgruppen enthaltender Redoxsysteme
- B. Umsetzung einer Redoxkomponente mit einem reaktionsfähigen Polymeren
- C. Synthese des Redoxsystems am Harz.

Die folgende - typische, wenn auch nicht vollständige, - Aufzählung soll einen Überblick über bisher durchgeführte Synthesen von Redoxharzen, die Chinon-Hydrochinon-Systeme enthalten, geben.

Typ I

A. Polykondensation

1. Polykondensation von mehrwertigen Phenolen mit Phenol und Formaldehyd (1,2,3)
2. Polykondensation von Bis-(chlormethyl)-hydrochinon-dimethyläther mit Hydrochinondimethyläther (4)
3. Polykondensation von [Anthrachinonyl-(2)-] methylmalonsäurediäthylester mit mehrwertigen Alkoholen (5)
4. Polykondensation von Halogenchinonen mit Diaminen (6)

B. Polyaddition

5. Umsetzung von Chinonen mit Bis-diazoniumverbindungen (7)
6. Polyaddition von aliphatischen und aromatischen Diaminen mit Benzochinon (8)

Typ II

A. Polymerisation

1. Polymerisation von Vinylhydrochinonen und deren Derivaten (9,10,11,12)
2. Polymerisation von 1- und 2-Vinylanthrachinon (13)

B. Umsetzung einer Redoxkomponente mit einem Polymeren

3. Umsetzung von diazotiertem Polyaminostyrol mit Hydrochinon (14), Benzo- und Naphthochinon (15)
4. Umsetzung von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat mit Aminoanthrachinon (16)
5. Umsetzung von chlormethyliertem gel- und schwammförmigen Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Hydrochinon und Chinonen (17)

6. Umsetzung von Polyäthylenamin mit 2.5-Dihydroxy-dihydro-zimtsäurelacton (18)
7. Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Gentisinaldehyd (19) und Anthrachinon-2-aldehyd (20)
8. Veresterung von Polyacrylsäure mit 2-Hydroxymethyl-anthrachinon (21)
9. Verätherung von Polyvinylalkohol mit 2-Hydroxymethyl-anthrachinon (21)

C. Synthese des Redoxsystems am Polymeren

10. Synthese eines poly-(2-isopropenylanthrachinon)-haltigen Harzes aus Poly-[2-(2'-carboxybenzyl)]- α -methylstyrol (22)
11. Synthese eines poly-(3.4-dihydroxystyrol)-haltigen Harzes aus Poly-p-aminostyrol (23)

Redoxharze, die in wässrigem Medium praktisch verwendbar sein sollen, müssen mehrere Bedingungen möglichst vollständig erfüllen:

1. Reversibilität des Redoxsystems
2. Völlige Unlöslichkeit in der reduzierten wie auch in der oxydierten Form
3. Hohe Redoxkapazität
4. Ausreichende mechanische Beständigkeit
5. Ausreichende chemische Beständigkeit
6. Ausreichende Quellbarkeit und damit verbundene Reaktionsgeschwindigkeit.

Daß die Erfüllung dieser Bedingungen Schwierigkeiten bereitet, zeigen z.B. die Poly-[vinylhydrochinon]harze (9), die schon in mittlerem pH-Bereich irreversibel oxydiert werden. Um das Redoxsystem gegen oxydativen Angriff zu stabilisieren, wurden von G. Manecke und Ch. Bahr (3) Naphto- und Anthrachinonderivate zu Harzen polykondensiert. Auch Redoxharze auf der Basis kernmethylierter Benzochinone wurden synthetisiert (12,24,25). Sowohl sehr oxydationsbeständig im ganzen pH-Bereich wie

auch sehr einheitlich in ihrem Aufbau waren Redoxharze, die G. Manecke und W. Storck durch Copolymerisation von 2-Vinylanthrachinon erhielten (13).

Eine andere Schwierigkeit brachte die Hydrophobie der Chinone mit sich. Um nämlich die Harze hydrophil und damit in Wasser quellbar zu machen, mußten andere nicht-chinoide Verbindungen eingebaut werden, in die dann hydrophile Gruppen, wie $-SO_3H$ oder $-NR_2$, eingeführt wurden. Durch diese nichtchinoiden Anteile wurde aber zwangsläufig die Redoxkapazität der Harze herabgesetzt.

2. Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollten polymerisationsfähige Vinylchinone dargestellt und untersucht werden. Diese Chinone sollten sich durch hohe chemische Stabilität auszeichnen und außerdem in der Lage sein, selbst hydrophile Gruppierungen zu tragen, damit auf die Verwendung nichtchinoider Comonomerer verzichtet werden konnte. Es sollte dann weiter untersucht werden, welche der Verbindungen zur Darstellung von Redoxharzen geeignet waren, die den Anforderungen für eine praktische Verwendbarkeit möglichst weitgehend genügten.

3. Die Monomeren

3.1. Heterocyclische Chinone

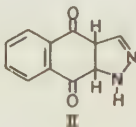
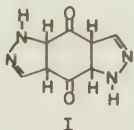
Die Untersuchungen über Redoxpolymere auf der Basis von Chinonen sind bisher auf das Gebiet der homocyclischen Benzo-, Naphtho- und Anthrachinone beschränkt geblieben, obwohl viele Chinone, die durch Heterocyclen anelliert sind, sich durch Eigenschaften auszeichnen, die sie gerade im Hinblick auf die Darstellung von Redoxpolymeren besonders

interessant machen. So besitzen z.B. die den Pyridin- bzw. Pyrazinring enthaltenden Chinolin- bzw. Chinoxalin-chinone quaternierbare Stickstoffatome. Sie sind also in Form ihrer Salze hydrophil. Andere heterocyclische Chinone, bei denen der anellierte Aromat ein heterocyclischer Fünfring wie Pyrrol, Pyrazol oder Imidazol ist, sind chemisch und thermisch sehr stabil. Auch Chinone mit anderen Heteroatomen wie Sauerstoff und Schwefel sind bekannt (26).

Besonders die heterocyclischen Chinone mit Fünfringen enthalten im Heteroaromaten reaktionsfähige Positionen, die die Einführung von Vinylgruppen oder auch von hydrophilen Gruppen erleichtern.

3.1.1. Pyrazolochinone durch Addition von Diazoalkanen

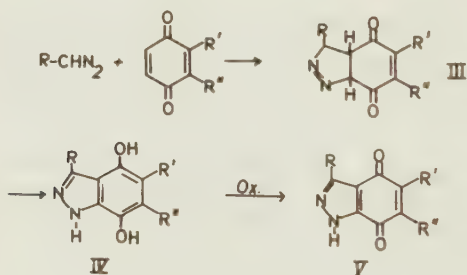
Präparativ gut zugänglich sind die Pyrazolochinone. Man erhält sie durch 1.3-dipolare Addition von Diazoalkanen an Chinone. - Daß Diazomethan mit Benzochinon reagiert, wurde zuerst von v.Pechmann beobachtet (27). In einer darauffolgenden Arbeit berichten v.Pechmann und Seel, daß es sich hierbei um eine Addition ohne Eliminierung des Stickstoffs handele (28). Sie beschrieben sowohl das Bispyrazolobenzochinon wie auch das Pyrazolonaphthochinon, nahmen aber auf Grund ungenauer Analysen an, daß es sich noch um die einfachen Addukte I und II handele.



Fieser und Peters konnten das sehr empfindliche Addukt (II) von Diazomethan an Naphthochinon isolieren (29). Sie zeigten, daß es sich bei den von v.Pechmann und Seel beschriebenen Produkten schon um die Chinone handeln müsse.

Fieser bezeichnete das Pyrazolonaphthochinon nicht ganz korrekt als "Naphthindazolchinon". Diese Bezeichnung wurde in mehreren Arbeiten anderer Autoren beibehalten. Dennoch soll hier der Begriff "Pyrazolonaphthochinon" verwendet werden, damit die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen einheitlich und übersichtlich bezeichnet werden können. Folgerichtig wird für die durch einen Pyrazolring anellierte Benzochinone statt der möglichen Bezeichnung "Indazolchinone" der Name "Pyrazolobenzochinone" verwendet. An beiden Seiten durch Pyrazolringe anellierte Benzochinone werden als "Bispyrazolobenzochinone" bezeichnet.

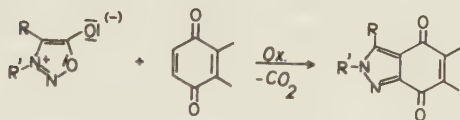
Die Bildung von Pyrazolochinonen aus Diazoalkanen und Chinonen nimmt folgenden Verlauf:



Es entsteht erst ein Addukt (III) mit zwei angularen Wasserstoffatomen. Dieses instabile Addukt lagert sich leicht in das tautomere Hydrochinon (IV) um. Wegen ihres niedrigen Redoxpotentials werden die Pyrazolohydrochinone z.B. schon beim Umkristallisieren in Gegenwart von Luftsauerstoff oder auch durch überschüssiges Ausgangschinon zu den entsprechenden Pyrazolochinonen (V) oxydiert.

3.1.2. Pyrazolochinone durch Addition von Sydnonen.

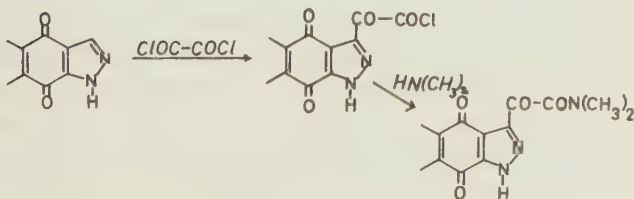
Pyrazolochinone entstehen auch bei der Addition von Sydnonen an Chinone (30). Diese Reaktion ist ebenfalls eine 1.3.-dipolare Reaktion (31). Hierbei wird CO_2 abgespalten und man erhält in 2- oder in 2- und 3-Stellung substituierte Pyrazolochinone.

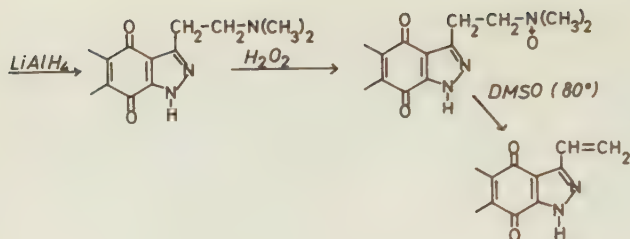


3.2. 3-Vinyl-pyrazolochinone

3.2.1. Synthesemöglichkeiten

Zur Synthese von 3-Vinylpyrazolochinonen waren mehrere denkbare Wege möglich. Es konnte z.B. versucht werden, analog der Darstellung von 3-Vinylindol (32) vorzugehen. Dazu müßten durch Diazomethanaddition Pyrazolochinone hergestellt werden. Diese, oder besser die Derivate der entsprechenden Hydrochinone (Diazetat, Dimethyläther) könnten dann mit Oxalylchlorid umgesetzt werden. Nach der Einführung der Dimethylaminogruppe, Reduktion zur Dimethylamino-äthylverbindung ließe sich über das N-Oxyd durch eine Cope-Reaktion die Vinylgruppe erhalten:





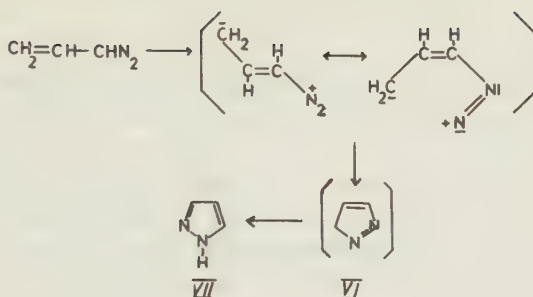
Ein anderer erfolgversprechender Weg wäre, - ähnlich wie bei Indol - durch eine Vilsmeier-Reaktion eine Formylgruppe in die 3-Stellung einzuführen, die man dann durch Umsetzung mit Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid in eine Vinylgruppe überführen könnte.

Die einfachste und eleganteste Möglichkeit war jedoch, die 3-Vinylgruppe schon bei der Addition der Diazoverbindung mit einzuführen, indem man statt eines Diazoalkans das Diazoalken Vinylldiazomethan verwendete.

3.2.2. Vinylldiazomethan

Vinylldiazomethan (Diazopropen) ist in der Literatur schon beschrieben (33). Über seine Verwendung als 1.3.-dipolares Agens gibt es jedoch bisher nur Arbeiten von Oda et al. (34), die Vinylldiazomethan an Dimethylmalein- bzw. -fumarsäure-ester addierten und so vinylsubstituierte Pyrazolenine erhielten.

Vom Vinylldiazomethan ist bekannt, daß es, besonders unter Einfluß von Licht und Wärme, zum Pyrazol cyclisiert (33a)b), 35). Deshalb erschien es nur sinnvoll, Vinylldiazomethan für solche 1.3.-dipolaren Reaktionen einzusetzen, die schneller als diese Cyclisierung verliefen. - Ledwith et al. (35) schließen aus spektroskopischen Messungen auf das intermediäre Auftreten eines Pyrazolenins (VI) und formulieren die Cyclisierung in folgender Weise:

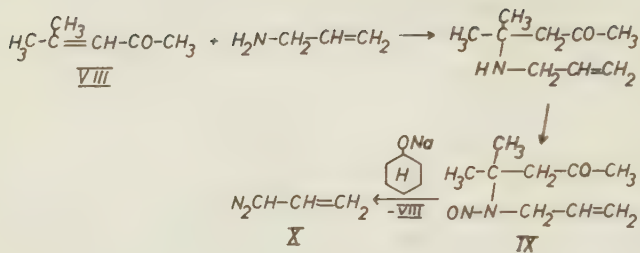


In dieser Arbeit wurde das Vinyl diazomethan anfangs nach Marx u. Marx-Moll (33d) Nitrosoallylharnstoff dargestellt. Während die Autoren die Nitrosoverbindung in nur 34%iger Ausbeute durch Umsetzung von Allylaminhydrochlorid mit Kaliumisocyanat, Isolierung des Allylharnstoffs und anschließende Nitrosierung erhielten, ließ sich die Ausbeute auf 50 % (jeweils bezogen auf Allylamin) steigern, wenn von Allylaminhydrochlorid und Harnstoff ausgegangen und die Nitrosierung ohne Isolierung des Allylharnstoffs vorgenommen wurde.

Die Ausbeuten an Vinyl diazomethan durch Zersetzung mit Alkali in Äther lagen bei 20 % (33d).

Diese Art der Vinyl diazomethanherstellung hatte aber einige Nachteile. Es konnten nur Mengen bis zu 40 g der Nitrosoverbindung zersetzt werden, da ein starkes Schäumen, das die Zersetzung stets begleitete, schon bei diesen Mengen sehr große Gefäße verlangte. Außerdem war der Nitrosoallylharnstoff - auch im Eisschrank bei -13° - nur wenige Tage haltbar. Er zersetzte sich unterschiedlich schnell zu in Methanol unlöslichen Produkten.

Darauf wurde die Diazoverbindung nach Adamson und Kenner (33c) hergestellt. Dazu setzte man frisch destilliertes Mesityloxyd mit Allylamin um, gab dann Eisessig hinzu und nitrosierte bei ca. 30° durch Zugabe einer wässrigen Natriumnitritlösung.



Die Nitrosoverbindung (IX) wurde abgetrennt und dann auf dem Wasserbad in Äther mit Natriumcyclohexanolat zersetzt. Dabei destillierte ein tiefrotes Gemisch von Vinyl diazomethan (X) mit Äther ab. Man erhielt so in bis zu 40%igen Ausbeuten (bezogen auf IX) ätherische Vinyl diazomethanolösungen. IX konnte bis zu zwei Wochen im Eisschrank aufbewahrt werden, ohne daß eine Zersetzung beobachtet wurde.

3.2.3. Die Ausgangschinone

Diazoalkane reagieren mit Benzochinon außerordentlich leicht zu Diadditionsprodukten. Spruit konnte das Monoadditionsprodukt mit Diazomethan nur in geringen Ausbeuten bei einem sehr großen Überschuß an Benzochinon erhalten (36). Deshalb wurden zur Darstellung von Vinylpyrazolochinonen mit nur einem Pyrazolring das 2.3-Dimethylbenzochinon und α -Naphtochinon eingesetzt. So wurden Chinone erhalten, deren Chinonkern völlig substituiert war. Dadurch war gleichzeitig eine hohe Stabilität gegen oxydativen Angriff gegeben. Das 2.3-Dimethylbenzochinon wurde nach einer leicht abgewandelten Vorschrift von Fieser (37) aus 2.3-Dimethylphenol hergestellt (38).

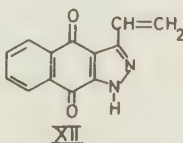
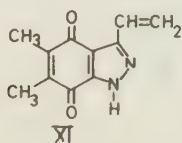
Benzochinon wurde mit Vinyl diazomethan zu einem Divinylbispirazolobenzochinon umgesetzt, in dem der Chinonkern

ebenfalls durch Totalsubstitution gegen oxydativen Angriff geschützt war.

3.2.4. Durchführung der Reaktion

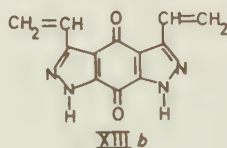
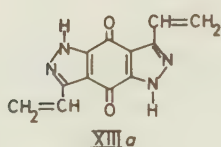
Die Reaktion wurde in der Weise durchgeführt, daß man die frisch hergestellte, gekühlte ca. 0.1 Mol X enthaltende ätherische Lösung zu der ebenfalls gekühlten Lösung von 0.15 - 0.2 Mol des Chinons in einem organischen Lösungsmittel gab. Dimethylbenzochinon und Benzochinon waren in Äther gelöst; Naphtochinon wurde zweckmäßig in benzolischer Lösung eingesetzt. Nach wenigen Minuten fiel eine kristalline Verbindung aus, bei der es sich offenbar schon um einen Teil des jeweiligen Pyrazolochinons handelte, das durch Einwirkung von gelöstem Luftsauerstoff und auch durch Oxydation mit überschüssigem Ausgangschinon entstanden war. Zur Vervollständigung der Oxydation wurde dann Luft durch die Lösung gesaugt oder mit einer wässrigen Eisen(III)-chloridlösung geschüttelt. Die in Äther unlöslichen Pyrazolochinone wurden dann abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Unumgesetzte Ausgangschinone und ihre teilweise entstandenen Hydrochinone blieben in Lösung.

Mit 2.3-Dimethylbenzochinon wurde so das 3-Vinyl-5.6-dimethylpyrazolobenzochinon (XI) erhalten. XI konnte aus Alkohol umkristallisiert werden. Die gelben Nadeln schmolzen bei 247-50° unter Zersetzung. Aus Naphthochinon und Vinyldiazomethan entstand 3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon(XII). Es bildete beim Umkristallisieren aus Alkohol fast farblose, stark verfilzte Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 205-15°. Bei dieser Temperatur traten schon teilweise Polymerisation und auch Zersetzung der Verbindung ein.



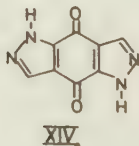
Bei der Addition von Vinyldiazomethan an Benzochinon wurde nur das Diadditionsprodukt erhalten. Das farblose Bispyrazolobenzochinon war in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nur aus so guten Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO ließ es sich umkristallisieren. Die Verbindung schmolz nicht bis 340° .

Das Diadditionsprodukt konnte die Formeln XIIIa oder XIIIb besitzen oder auch aus einem Gemisch der beiden Verbindungen bestehen.



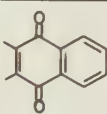
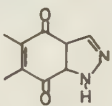
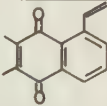
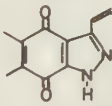
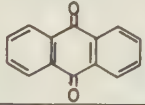
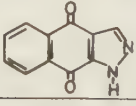
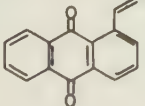
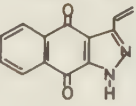
Die Einheitlichkeit der Verbindung konnte durch Dünnschichtchromatogramme mit mehreren Laufmitteln bewiesen werden. Es trat stets nur eine wandernde Zone auf.

In Anlehnung an das Bispyrazolobenzochinon, das durch Diazomethanaddition an Benzochinon entsteht und von Eistert (39) - ohne Beweis - als XIV formuliert wird, wird das Divinylbispyrazolobenzochinon im folgenden durch die Formel XIIIa beschrieben werden.

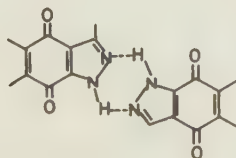


3.2.5. Eigenschaften und orientierende Polymerisationsversuche

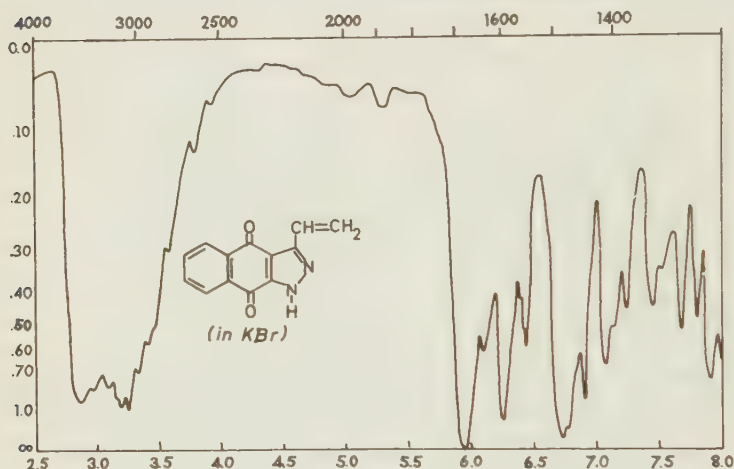
Die erhaltenen 3-Vinylpyrazolochinone schmelzen tiefer und sind etwas besser löslich als die in 3-Stellung umsubstituierten Pyrazolochinone. Vergleicht man die Pyrazolochinone mit den entsprechenden homocyclischen Naphtho- und Anthrachinonen, so schmelzen die heterocyclischen Verbindungen stets erheblich höher und sind auch immer schlechter löslich.

	Schmp. 127°		Schmp. 280-5° (Z.)
	118°		247-50°
	286°		349°
	163°		205-15°

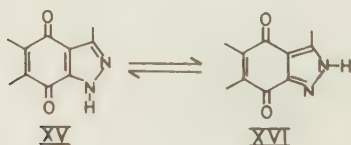
Diese Eigenschaften der Pyrazolochinone könnten darauf beruhen, daß sich hier - ähnlich wie beim Pyrazol - intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.



Für das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen sprachen die IR-Spektren. Statt der scharfen Absorptionsbande der freien N-H-Schwingung traten zu geringeren Wellenlängen verschoben breite Banden mit mehreren Maxima auf. Abb. 1 gibt das für die Pyrazolochinone typische Bild in diesem Bereich wieder:



Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist dadurch begünstigt, daß die Pyrazolochinone außer in der oben formulierten Struktur auch noch in der tautomeren Form XVI vorliegen können.



Obwohl die Verbindungen tertiäre Stickstoffatome enthalten, gelang eine Quaternierung mit wässrigen anorganischen Säuren nicht.

Dagegen war die N-H-Funktion so acid, daß sich die Pyrazolochinone sehr leicht mit tief gelber Farbe in wässrigem Alkali lösten. Durch Ansäuern erhielt man die Chinone unverändert zurück. Nur Lösungen von XI in überschüssigem Alkali verfärbten sich bei Erhitzen violett. (s.S.20)

Abgesehen von dieser Empfindlichkeit von XI gegen starke Alkalien in der Wärme waren die Vinylpyrazolochinone gegen Säuren und Alkalien sehr stabil. Sie waren jedoch nur in alkalischem Milieu hydrophil. -

Von XI, XII und XIIIa konnten nur in DMF oder DMSO für Polymerisationen ausreichend konzentrierte Lösungen hergestellt werden. Vom am besten löslichen XII löste sich bei ca. 70° 1 g in 1 ml DMF. Eine solche Konzentration war auch für vernetzende Copolymerisationen geeignet.

Für orientierende Polymerisationsvorversuche erwies es sich als ausreichend, jeweils zu einer 30-50%igen Lösung der Vinylpyrazolochinone bei ca. 80° eine katalytische Menge Azobisisobutyronitril (ABN) zu geben. Diese Reaktion konnte ohne Luftausschluß im Reagenzglas durchgeführt werden. Bei XI und XII konnten nach kurzer Zeit Polymere gefällt werden, die nach einmaligem Umfällen im IR-Spektrum nicht mehr die für die Vinylgruppen charakteristischen Banden um 950 und 1000 cm⁻¹ zeigten. Bei XIIIa wurden beide Vinylgruppen zur Polymerisation angeregt. Es entstand ein in allen Lösungsmitteln unlösliches, stark vernetztes Produkt.

Diese Vorversuche zeigten, daß sich die dargestellten 3-Vinylpyrazolochinone gut polymerisieren ließen. Die positiven Ergebnisse rechtfertigten die weitere Untersuchung dieser Verbindungen.

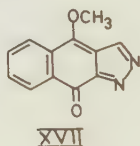
3.2.6. N-Methylierung

Die Pyrazolochinone ließen sich am sekundären Stickstoff-

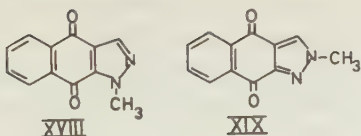
atom leicht alkylieren oder acylieren. - Bei der Addition von Diazomethan an Chinone entstanden oft neben den unsubstituierten Pyrazolochinonen noch N-methylierte Produkte (29,40). Auch durch Umsetzung mit Dimethylsulfat konnten N-Methylverbindungen erhalten werden. Mit Acetanhydrid entstanden leicht und in guten Ausbeuten N-Acetylverbindungen.

Bei der Reaktion von Vinyl Diazomethan mit Chinonen ließen sich jedoch auch bei einem Überschuß an Diazoverbindung keine N-Allylverbindungen isolieren. Das stark resonanzstabilisierte Diazoalkan wirkte nicht alkylierend.

Bei der Methylierung von Pyrazolonaphthochinon mit Dimethylsulfat isolierten Fieser und Peters (27) ein nicht mehr in Alkali lösliches Chinon mit dem Schmelzpunkt 312° . Sie schrieben der Verbindung die Struktur eines 1-Methyl-pyrazolonaphthochinons zu. Awad und Boulos (40) konnten zeigen, daß bei Methylierungen von Pyrazolonaphthochinon zwei Methylierungsprodukte entstanden. Da das tiefer schmelzende (175°) wesentlich besser in Alkohol löslich war als das bei 312° schmelzende, war es Fieser und Peters beim Umkristallisieren in der Mutterlauge geblieben. Die bei 175° schmelzende Verbindung wurde für eine O-Methylverbindung (XVII) gehalten.



Erst Brockmann et al. (41) trugen der Tatsache, daß Pyrazolochinone in zwei tautomeren Formen (XV, XVI) vorliegen können, Rechnung und formulierten die Methylierungsprodukte als N-Methylisomere XVIII und XIX



Die Autoren trennten die Isomeren chromatographisch an Silicagelsäulen. (Das tiefer schmelzende hatte nun in der völlig reinen Form einen Schmelzpunkt von 181° .) Sie zeigten, daß sich beide Verbindungen reversibel reduzieren und wieder oxydieren ließen.

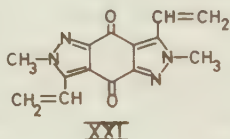
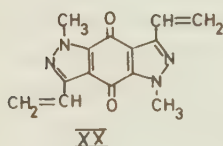
Brockmann und Reschke (42) gelang es dann auch, den isomeren N-Methyl-pyrazolonaphthochinonen die richtige Formel dadurch zuzuordnen, daß sie die 2-Methylverbindung (XIX) durch Addition von N-Methylsydnon an Naphthochinon herstellten und sie mit den aus dem Methylierungsgemisch isolierten Isomeren verglichen. Es zeigte sich, daß es sich bei der besser löslichen, tiefer schmelzenden und tiefer gelb gefärbten Verbindung um das N_1 -Isomere XVIII und bei der schwerer löslichen, höher schmelzenden ($312-14^{\circ}$) und fast farblosen Verbindung um das N_2 -Isomere XIX handelte. Die N_1 -Verbindung bildete bei chromatographischen Trennungen die schneller wandernde Zone.

Von den Vinylpyrazolochinonen XI, XII und XIIIa wurden durch Methylierung mit Dimethylsulfat und anschließende Auftrennung des Isomerengemischs an Silicagelsäulen mit Chloroform die N-Methylverbindungen dargestellt. Sie zeigen die gleichen Unterschiede in ihren Eigenschaften wie die von Brockmann dargestellten XVIII u. XIX. Deshalb wurde, ohne den Strukturbeweis durch unabhängige Synthesen zu erbringen, die Zuordnung entsprechend vorgenommen. Im Verlauf dieser Arbeit wurde festgestellt, daß nach dieser Zuordnung alle untersuchten N_1 -substituierten Pyrazolonaphthochinone im IR-Spektrum bei $920-930\text{ cm}^{-1}$ eine starke Bande zeigten. Bei den N_2 -Verbindungen fehlte diese Bande, dafür trat

hier bei $970-990\text{ cm}^{-1}$ eine charakteristische Absorptionsbande auf. Diese Unterschiede im IR-Spektrum, die sowohl für die 3-Vinylverbindungen, wie auch für die in 3-Stellung unsubstituierten Pyrazolonaphthochinone gelten, traten später auch bei den N-Sulfalkyl- und N-Vinylverbindungen auf.

Bei den am Stickstoff substituierten Pyrazolobenzochinonen konnten derartig charakteristische Absorptionsbanden in den IR-Spektren nicht gefunden werden. Doch wurde hier die Zuordnung der isomeren N-Vinylverbindungen noch durch NMR-spektroskopische Befunde gestützt (s.S.36).

Bei der zweifachen Methylierung von XIIIa konnten nur zwei statt der möglichen drei Dimethylisomeren isoliert werden.



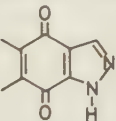
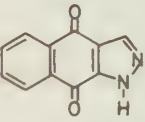
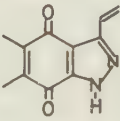
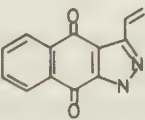
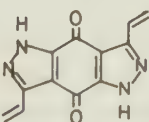
Das im Chromatogramm schneller laufende, besser lösliche XX zeigte - analog den Pyrazolonaphthochinonen - bei 920 cm^{-1} und das schlechter lösliche XXI bei 975 cm^{-1} eine starke Bande.

Von den beiden Bispyrazolobenzochinonderivaten war besonders die Verbindung XXI interessant. Von ihr ließ sich keine Hydrochinonstruktur formulieren. Tatsächlich konnte zwar von beiden Verbindungen mit alkalischer Dithionitlösung eine rote Küpe erhalten werden, doch ließ sich bei einer anschließenden Oxydation nur XX, nicht aber XXI wieder erhalten. Der für Chinone typische reversible Redoxvorgang war also mit XXI nicht durchführbar.

3.2.6.1.

Brockmann et al. (41) gaben an, daß das Ausbeutenverhältnis

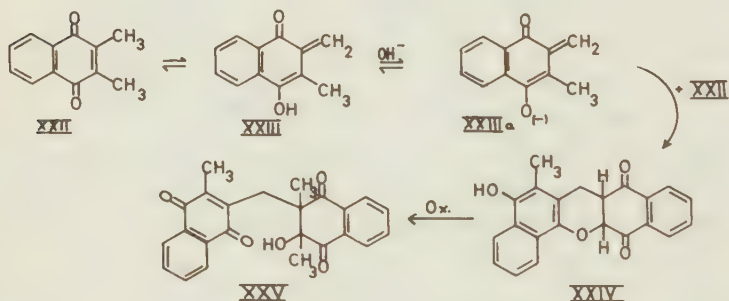
der bei der Methylierung entstehenden N_1 - und N_2 -Methylisomeren vom Methylierungsmittel abhängig sei. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten, daß daneben offenbar auch sterische Gründe eine Rolle spielten: Wurden in 3-Stellung unsubstituierte Pyrazolochinone mit Dimethylsulfat methyliert, so traten N_1 - und N_2 -Verbindungen etwa in gleichen Mengen auf; aus den 3-Vinylpyrazolochinonen (XI, XII, XIIIa) wurden dagegen in überwiegendem Maße die N_1 -Methyl-Isomeren erhalten (Tabelle 2). Bei anderen Substitutionsreaktionen am Stickstoff des Pyrazolringes tritt dieser Effekt sogar noch stärker auf. (s.S. 24,28).

Ausgangsverb.	N_1 -Methylverb.		N_2 -Methylverb.	
	Ausb. (%)	IR-B.(cm ⁻¹)	Ausb. (%)	IR-B.(cm ⁻¹)
	48,5	—	39,0	—
	49,3	932	40,8	975
	80,0	—	8,8	—
	74,0	930	13,5	989
	60,8	921	10,4	975

3.2.6.2. Alkaliempfindlichkeit der 5.6-Dimethylpyrazolobenzochinone

Während eine Lösung von XI sich erst in einem starken Alkaliüberschuß und bei Erwärmen violett verfärbte, genügte bei Lösungen seiner N-Methylderivate schon die Zugabe einer katalytischen Menge Alkali, um sie sofort dunkelviolett werden zu lassen. -

Über die Alkaliempfindlichkeit von 2.3-Dimethylnaphthochinonen berichteten schon Bergmann und Bergmann (43) sowie Chandrasenan und Thompson (44). Nach (44) bildet sich aus 2.3-Dimethylnaphthochinon (XXII) das Methyl-entautomere XXIII, das alkalikatalysiert zu XXIV weiterreagiert. Diese Verbindung fiel aus, wenn man die alkoholische Lösung von XXII mit etwas Alkali versetzte, kurz erhitzte und dann ansäuerte.



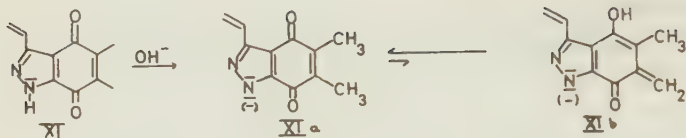
XXIV war eine gelbe, gut kristallisierte Verbindung, die sich leicht aus Alkohol umkristallisieren ließ und bei 227-8° schmolz. Aus ihr erhielt man das ebenfalls gelbe und gut umkristallisierbare XXV (Schmp. 184-5°) durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid.

XXIV und XXV wurden nach (44) hergestellt und ihre IR-Spektren aufgenommen, damit Vergleiche zu den aus 5.6-Dimethylpyrazolobenzochinonen erhaltenen Verbindungen

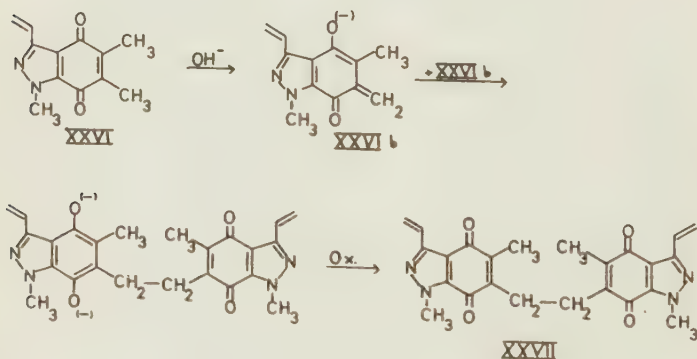
gezogen werden konnten: XXIV zeigte im IR-Spektrum neben einer starken OH-Absorptionsbande bei 1696 cm^{-1} eine Keton-carbonylbande. Die Chinon-C-O-Bande trat nicht mehr auf. XXV hatte außer der Hydroxyl- und der Keto-bande noch eine starke Chinoncarbonylbande bei 1662 cm^{-1} . -

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 3-Vinyl-1.5.6-Trimethylpyrazolobenzochinon (XXVI) mit etwas Alkali trat, - besonders schnell bei kurzem Erwärmen - , eine dunkelviolette Färbung auf, und es fiel eine hellgelbe, feinkristalline Verbindung aus. Diese Verbindung war in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löste sich nur sehr wenig in siedendem DMSO und veränderte sich nicht bis 350° . In ihren Eigenschaften völlig gleiche Verbindungen entstanden so auch aus allen anderen in dieser Arbeit hergestellten N-alkylsubstituierten 5.6-Dimethyl-pyrazolobenzochinonen. Schon in der äußerst geringen Löslichkeit und in ihrer Unschmelzbarkeit unterschieden sich diese Verbindungen von XXIV und XXV. Weitere Unterschiede zeigte das IR-Spektrum. Das aus XXVI erhaltene Produkt hatte ein mit dem von XXVI fast identisches IR-Spektrum. Im Bereich der Carbonylabsorption fand sich nur eine Bande bei 1662 cm^{-1} , die dem Pyrazolobenzochinonsystem entsprach. Danach konnte es sich nicht um eine wie XXIV oder XXV aufgebaute Verbindung handeln. Die Aufnahme von NMR-Spektren oder auch Molekulargewichtsbestimmungen waren wegen der sehr geringen Löslichkeit nicht möglich. - Da sowohl Pyrazolonaphthochinone als auch Bispyrazolobenzochinone gegen Alkalien unempfindlich waren, mußte bei den Dimethylpyrazolobenzochinonen wie bei den Dimethylnaphthochinonen eine alkalikatalysierte Reaktion über Methylengruppen angenommen werden. Für diese Annahme sprach ebenfalls, daß das am Stickstoff unsubstituierte XI wesentlich stabiler war. Hier konnte sich in alkalischem Milieu das Anion XIa ausbilden. Da das starke Elektronenüberschußsystem des Pyrazolanions den elektronenziehenden Einfluß der Carbonyl- auf die Methylgruppen herabsetzte, war hier die Neigung zur Bildung eines Methylentautomeren

XIb verringert.



Möglicherweise handelte es sich bei der alkalikatalysierten Reaktion um eine Dimerisierung in der angegebenen Weise zu Produkten der Form XXVII. In Übereinstimmung hiermit stünden die fast völlig identischen IR-Spektren der Reaktionsprodukte mit denen der Ausgangsverbindungen.



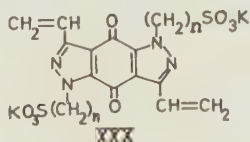
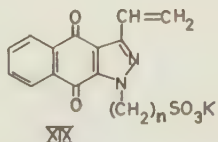
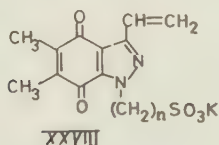
3.2.7. N-Sulfonierung

Die Pyrazolochinone XI, XII und XIII a konnten durch Umsetzung ihrer Alkalisalze mit N-Pyridiniumsulfonsäure in Wasser bei $5-10^\circ$ sulfoniert werden. Die hygroskopischen Sulfonate waren jedoch hydrolyseempfindlich. Sie waren deshalb keine geeigneten Monomeren zur Darstellung hydrophiler Copolymerisate.

3.2.8. Sulfalkylierung mit Sultonen

Sehr gut geeignete Verbindungen erhielt man dagegen durch Umsetzung der Alkalisalze der Pyrazolochinone mit Sultonen (45). Sultone sind innere Ester von Hydroxyalkylsulfonsäuren. Sie sind, im Gegensatz zu den inneren Estern der Carbonsäuren, die acylierend wirken, Alkylierungsmittel. Hierbei tritt mit dem Alkylrest auch die Sulfonsäuregruppe in das Molekül ein. Man kann so durch Alkylierung zu wasserlöslichen Verbindungen gelangen.

Löste man die Pyrazolochinone XI, XII und XIIIa in der ber. Menge 0.1 n methanolischer Kalilauge und gab dann einen geringen Überschuß an Propansulton hinzu, so fielen - durch Erwärmen beschleunigt - die sulfalkylierten Verbindungen XXVIII - XXX aus. ($n = 3$)



XXVIII ließ sich aus Methanol umkristallisieren; XXIX fiel in Nadeln durch Zugabe von Aceton zur wässrigen Lösung aus; XXX wurde ebenfalls kristallin, aber nicht in so gut ausgebildeten Nadeln wie XXVIII und XXIX mit Aceton aus Wasser gefällt. Alle drei Verbindungen waren sehr gut in Wasser löslich und in Aceton unlöslich. Sie ließen sich in Wasser oder auch Wasser/Eisessig mit radikalbildenden Katalysatoren polymerisieren (s.S. 37).

Auch mit Butansulton wurden sulfalkylierte Pyrazolochinone hergestellt ($n = 4$), doch kristallisierten diese Verbin-

dungen nicht so gut und boten keine Vorteile gegenüber den Propylverbindungen.

Im Dünnschichtchromatogramm (Eisessig als Laufmittel) bildeten die Sulfalkylierungsprodukte nur eine Zone. D.h., es war kein Isomerengemisch entstanden. Die IR-Spektren entsprachen denen der N_1 -substituierten Pyrazolochinone, so hatte z.B. das Spektrum von XXIX die für die N_1 -substituierten Pyrazolonaphthochinone charakteristische Bande bei 928 cm^{-1} . Auch die Tatsache, daß sich XXX reversibel reduzieren und oxydieren ließ, zeigte, daß es sich hier um eine 1.5-substituierte Verbindung handelte. Bei einem 2.6-disubstituierten Bispyrazolobenzochinon wäre die Reduktion irreversibel verlaufen, wie das Beispiel des 2.6-Dimethyl-3.7-divinyl-bispyrazolobenzochinons (XXI) zeigte.

Schon bei der Methylierung wurde beobachtet, daß bevorzugt die N_1 -Verbindungen entstanden, wenn der Pyrazolring in 3-Stellung durch eine Vinylgruppe substituiert war. Erklärte man das mit einer sterischen Behinderung der N_2 -Position durch die benachbarte Vinylgruppe, so war verständlich, daß bei einer Substitution durch die großen Sulfalkylgruppen nur noch die N_1 -substituierten Verbindungen XXVIII - XXX erhalten wurden.

Für die Herstellung hydrophiler Harze war es von Vorteil, daß bei der Sulfalkylierung keine Isomerengemische entstanden; da nur N_1 -substituierte Pyrazolochinone entstanden, blieben die Harze auch bei nachträglicher Sulfalkylierung einheitlich aufgebaut.

3.2.9. Versuchte Umsetzung mit Vinylsulfonsäuremethylester

Durch Umsetzung mit Sultonen konnten Sulfalkylpyrazolochinone mit einer Alkylkette $n = 3, 4, 5 \dots$ hergestellt werden. Es sollte nun versucht werden, durch Umsetzung mit Vinylsulfonsäuremethylester zu Verbindungen mit $n = 2$

zu gelangen. Distler erwähnt in einer zusammenfassenden Veröffentlichung über Vinylsulfonsäuremethylester (46) auch dessen aminkatalysierte Reaktion mit Carbonsäureimiden. Es konnten jedoch keine experimentellen Angaben über diese Reaktion gefunden werden.

Zur Umsetzung wurde 3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (XII) in trockenem Dioxan, Toluol, DMF oder auch Nitrobenzol gelöst, dann Vinylsulfonsäuremethylester und eine katalytische Menge N.N.-Dimethylbenzylamin hinzugegeben. Darauf wurde bei Raumtemperatur belassen oder kurze Zeit erwärmt. Nach 12 h wurde auf -10° gekühlt. Aus Dioxan, Toluol und Nitrobenzol schieden sich farblose Nadeln ab. In DMF fand keine Reaktion statt. Bei dem Versuch, die entstandenen Nadeln abzutrennen, bildete sich stets ein braunes Öl. Längeres Erwärmen der Reaktionslösungen hatte zur Folge, daß sich - auch nach Zusatz von Stabilisatoren - unlösliche, offenbar polymere Produkte bildeten.

Da schon die Sulfalkylierung mit Sultonen in sehr guten Ausbeuten zu Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften führte, wurde von einer weiteren Untersuchung der Reaktion mit Vinylsulfonsäuremethylester abgesehen.

3.3. N-Vinylpyrazolochinone

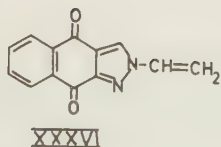
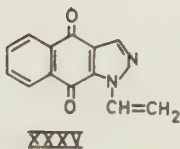
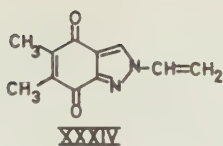
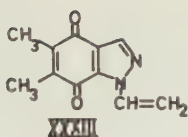
3.3.1. Umvinylierungen

Im folgenden soll über Pyrazolochinone berichtet werden, die am Stickstoff eine Vinylgruppe tragen. - N-Vinylheterocyclen werden in großtechnischem Maßstab durch alkalikatalysierte Addition von Acetylen unter Druck hergestellt. H.Lüssi et al. beschreiben eine für das Laboratorium besser geeignete Reaktion zur Darstellung von N-Vinylbenzimidazol und auch N-Vinylsaccharin (47). Sie setzten die Ausgangsverbindungen mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilber-(II)acetat und katalytischen Mengen einer starken Säure wie Schwefelsäure oder Toluolsulfonsäure um. Diese Umvinylierung verlief über eine säurekatalysiert gebildete Organo-

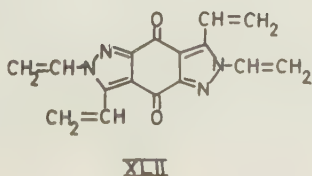
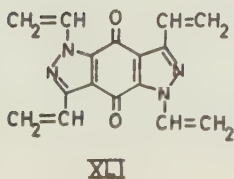
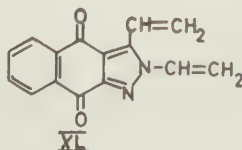
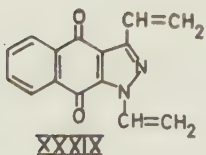
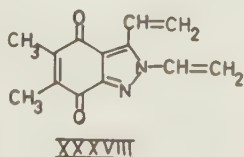
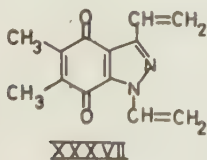
quecksilberverbindung, die von den Autoren auch isoliert werden konnte.

Zur Darstellung von Monovinylpyrazolochinonen wurden das durch Diazomethanaddition hergestellte 5.6-Dimethylpyrazolobenzochinon (XXXI) und das ebenfalls so dargestellte Pyrazolonaphthochinon (XXXII) mit Vinylacetat umgesetzt. Dazu wurden die Pyrazolochinone mit Vinylacetat, in dem das Quecksilberacetat mit katalytischen Mengen konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht worden war, 1 - 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde überschüssiges Vinylacetat, das zugleich als Lösungsmittel gedient hatte, abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Evtl. noch unumgesetzte Ausgangsverbindung konnte mit wässriger Kalilauge ausgeschüttelt werden. Nach dem Abziehen des Chloroforms hinterblieben gelbe, kristalline Verbindungen, die nicht mehr in wässrigem Alkali löslich waren und sich in organischen Lösungsmitteln wesentlich besser als die Ausgangschinone lösten. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen zeigten, daß auch hier wie bei der Methylierung Isomerengemische entstanden waren. Die Isomeren ließen sich genauso wie die N-Methylverbindungen an Silica-gelsäulen trennen. Es entstanden die N-Vinyl-pyrazolochinone (XXXIII - XXXVI), bei denen die Zuordnung der Strukturformeln analog den Methylverbindungen nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Farbe vorgenommen wurde. Die N₁-substituierten Verbindungen bildeten auch hier stets die schneller wandernde Zone. XXXV und XXXVI zeigten die für die verschiedenen substituierten Pyrazolonaphthochinone charakteristischen Banden im IR-Spektrum bei 924 cm^{-1} und 977 cm^{-1} . Die Strukturzuordnung der Pyrazolobenzochinone XXXIII und XXXIV wurde noch durch NMR-spektroskopische Befunde bestätigt, die bei den Epoxyden dieser Verbindungen besprochen werden (Seite 36).

Die Leichtigkeit, mit der diese Vinylierung gelang, war unerwartet, denn obwohl sie für das Benzimidazol beschrieben war, gelang sie unter diesen Bedingungen am Benzimidazol-chinon nicht.



Wie XXXI und XXXII wurden die 3-Vinylpyrazolochinone XI, XII und XIIIa mit Vinylazetat umgesetzt. Es entstanden aus XI und XII die Divinylverbindungen XXXVII - XL und aus XIIIa die Tetravinylverbindungen XLI und XLII. XXXIX und XL zeigten die charakteristischen IR-Banden bei 924 und 979 cm^{-1} .



3.3.2. Ausbeuteverhältnis der Isomeren

Auch bei der Vinylierung wurde beobachtet, daß aus den 3-Vinylpyrazolochinonen bevorzugt die N₁-Isomeren entstanden, während der Anteil der N₂-Vinylverbindungen bei den in 3-Stellung unsubstituierten Pyrazolochinonen größer war. In der Tabelle 3 sind die Ausbeuten gegenübergestellt.

Tabelle 3

Ausgangs- verbind.	in 3-Stellung unsubstituiert		in 3-Stellung durch -CH=CH ₂ substituiert			
	XXXI	XXXII	XI		XII	XIIIa
N-Vinyl- verbind.	XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII	XXXVIII
	XXXIX	XL	XLII	XLIII	XLIV	XLV
Ausbeute (%)	25.7	40.9	34.3	62.0	87.0	4.9
					82.5	40.3
						5.8

Die Annahme, es handele sich bei der unterschiedlichen Bevorzugung der 1- und 2-Stellung um sterische Gründe, wird noch dadurch gestützt, daß diese unterschiedliche Bevorzugung umso ausgeprägter ist, je größer der eintretende Substituent ist (Methylierung < Vinylierung < Sulfalkylierung).

3.3.3. Polymerisationsversuche

Auch mit den N-Vinylpyrazolochinonen wurden Polymerisationsversuche durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, daß die 1- bzw. 2-Vinyl-5.6-dimethyl-pyrazolobenzochinone (XXXIII, XXXIV) nicht polymerisierten. Auch unter sorgfältiger gewählten Bedingungen wie Luftausschluß, Polymerisation in geschlossenen Ampullen und über Zeiten bis zu 48 Stunden bei konstanten Temperaturen zwischen 60 und 90° C konnte keine Polymerisation erreicht werden. Die 1.3- bzw. 2.3-Divinylverbindungen (XXXVII, XXXVIII) ließen sich zwar polymerisieren, doch entstanden lösliche, also nicht oder nur sehr schwach vernetzte Produkte. Hier waren offenbar nur die 3-Vinylgruppen polymerisationsfähig.

Anders verhielten sich die N-Vinyl-pyrazolonaphthochinone. Aus dem 1-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (XXXV) ließen sich in guten Ausbeuten Polymere erhalten. Die 2-Vinylverbindung (XXXVI) war für Polymerisationen nicht gut geeignet, da sie auch in DMF nur sehr wenig löslich war. Es entstanden zwar ebenfalls Polymere, die aber, - da nur in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden konnte -, offenbar nur niedermolekular waren. Die sehr gut löslichen Divinyl-pyrazolonaphthochinone (XXXIX, XL) konnten radikalisch zu stark vernetzten, in allen Lösungsmitteln unlöslichen und nicht mehr merklich quellbaren Produkten polymerisiert werden. Ähnliche Polymere entstanden auch aus den Tetra-vinylverbindungen (XLI, XLII).

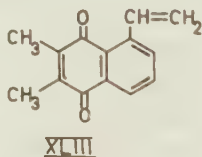
Auch die gut polymerisierbaren N-Vinyl-pyrazolochinone waren jedoch für die Herstellung von brauchbaren Redoxharzen nicht von der gleichen Bedeutung wie die 3-Vinylverbindungen.

Es fehlte ihnen die reaktionsfähige N-H-Funktion, die es bei jenen ermöglichte, die hydrophilen Sulfalkylgruppen einzuführen. Die Divinylverbindungen XXXIX und XL waren aber als Vernetzer für das 3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (XII) interessant. So hergestellte Copolymerisate bestanden - bei Verwendung von XXXIX und nachträglicher Sulfalkylierung des copolymerisierten XII - ausschließlich aus 1.3-disubstituierten Pyrazolonaphthochinonen.

3.4. 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon (XLIII) und seine 2.3-Epoxyverbindung (XLIV)

Im folgenden soll eine Möglichkeit, zu polymeren N-Vinyl-5.6-dimethyl-pyrazolobenzo- und 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinonen zu gelangen, beschrieben werden.

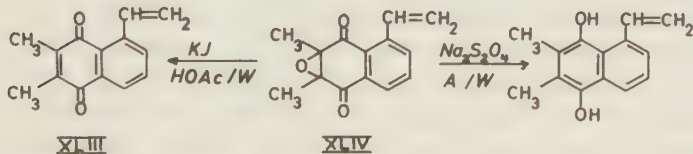
In ihrem Polymerisationsverhalten gleichen die N-Vinyl-pyrazolobenzoquinone XXXIII und XXXIV dem analogen homocyclischen, in der Diplomarbeit hergestellten 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon (XLIII).



Weder XLIII, noch die Derivate des entsprechenden Hydrochinons (Diacetat, Dibenzonat, Dimethyläther) konnten radikalisch polymerisiert werden. Ebenso gelang es nicht, die Hydrochinondiazetate von XXXIII und XXXIV zu polymerisieren.

2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon (XLIII) wurde durch Diels-Alder-Reaktion von 1.3.5-Hexatrien an 2.3-Dimethylbenzoquinon und anschließende Oxydation des zum Hydrochinon umgelagerten Adduktes erhalten. Wenn die Oxydation des

Hydrochinons, wie es anfangs in der Diplomarbeit geschah, mit Luftsauerstoff in alkalischem Milieu durchgeführt wurde, entstand in unterschiedlichen Ausbeuten stets noch ein farbloses, bei 129° C schmelzendes Nebenprodukt. Diese Verbindung hatte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder auch wiederholter Sublimation eine der Formel $C_{13}H_{11}O_3$ entsprechende C,H-Analyse. Erst als der Versuch, das Hydrochinon in alkalischem Milieu mit 30%igem H_2O_2 zu oxydieren, ausschließlich zu der farblosen Verbindung führte, war ein deutlicher Hinweis darauf gegeben, daß es sich hier um die 2.3-Epoxyverbindung XLIV des Chinons XLIII handeln mußte. Eine Analyse der aus Ligroin umkristallisierten Verbindung brachte dann auch die richtigen, der Formel $C_{14}H_{12}O_3$ entsprechenden Werte. XLIV konnte in sehr guten Ausbeuten mit Kaliumjodid in Eisessig/Wasser zum entsprechenden Chinon (XLIII) oder mit Natriumdithionit in Alkohol/Wasser zum entsprechenden Hydrochinon reduziert werden.



3.4.1. Polymerisation der Epoxyverbindung

Bei einer auf dem Heiztisch nach Kofler versehentlich längere Zeit belassenen Probe von XLIV wurde beobachtet, daß ein glasiges festes Produkt entstanden war, das auch nach dem Abkühlen nicht wieder kristallin wurde. Daraufhin wurde die Epoxyverbindung in einem Reagenzglas 30 min auf 150° C (Glycerinbad) erhitzt. Die Schmelze war wiederum nach kurzer Zeit glasig fest geworden. Das IR-Spektrum des mit Methanol aus DMF umgefällten Produktes zeigte nicht mehr die für die Vinylgruppe charakteristischen Banden

bei 994 und 917 cm^{-1} , stimmte aber sonst mit dem der ursprünglichen Epoxyverbindung überein: XLIV war thermisch polymerisiert. Das IR-Spektrum zeigte, daß die Polymerisation nicht über die Epoxygruppierung, sondern über die Vinylgruppe verlaufen war. Zu gleichen polymeren Produkten gelangte man auch bei Polymerisation in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, DMF oder DMSO mit radikalbildenden Katalysatoren wie Dibenzoylperoxyd oder Azobisisobutyronitril.

Da sich XLIV leicht wieder in das Chinon XLIII zurückverwandeln ließ, sollte versucht werden, ähnlich wie bei der Darstellung von Poly-[vinyl-benzochinonen] über deren Hydrochinonderivate (z.B. 12) zu Poly-[vinyl-naphthochinonen] über deren Epoxyverbindungen zu gelangen.

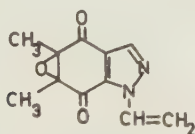
Das Polymere aus XLIV war in Alkohol und in Wasser völlig unlöslich und auch unquellbar. Deshalb kam hier eine Reduktion mit Natriumdithionit nicht in Betracht. In Eisessig war das Polymere löslich. Gab man zu einer solchen Lösung eine möglichst konzentrierte wässrige Kaliumjodid-Lösung und erwärmte auf 100° , so trat eine starke Jodfärbung auf. Nach mehrstündigem Erhitzen fiel schließlich eine Verbindung aus, die nach dem Waschen tief gelb gefärbt war. Das IR-Spektrum dieses in Eisessig nur noch quellbaren Polymeren zeigte jetzt die starke Carbonylbande des Chinons (1650 cm^{-1}); daneben aber auch noch die Bande der Ketofunktion der Epoxyverbindung (1695 cm^{-1}). Eine Reduktion des polymeren Chinonepoxyds war also, - wenn auch nicht quantitativ -, möglich.

3.5. Epoxyverbindungen der Pyrazolobenzochinone

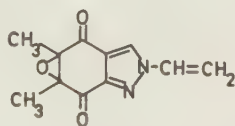
3.5.1. Darstellung und Polymerisationsversuche

Diese Versuchsergebnisse veranlaßten nun eine Darstellung und Untersuchung der Epoxyde der Vinyl-pyrazolobenzochinone. - Durch Zugabe von 30%igem H_2O_2 und einer 20%igen Lösung von Natriumkarbonat in Wasser zur alkoholischen Lösung der

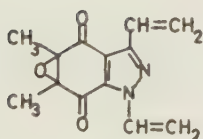
Vinyl-pyrazolobenzochinone, 20minütiges Erwärmen auf 60 - 70° und anschließendes Ausfällen mit Wasser wurden die Epoxyverbindungen XLV - XLVIII hergestellt. Zur Darstellung von XLIX wurde die wässrige oder methanolisch-wässrige Lösung des K-Salzes mit 30%igem H₂O₂ erwärmt, anschließend schwach angesäuert und dann mit Wasser verdünnt.



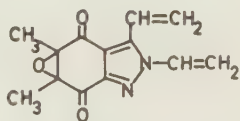
XLV



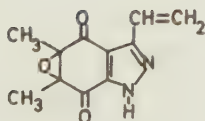
XLVI



XLVII



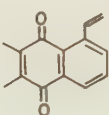
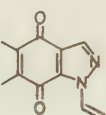
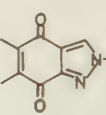
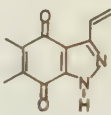
XLVIII

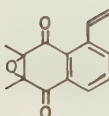
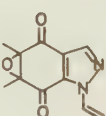
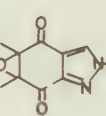
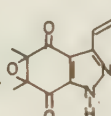


XLIX

Orientierende Polymerisationsversuche zeigten, daß alle diese Epoxyverbindungen sich sehr leicht polymerisieren ließen. Aus XLVII und XLVIII entstanden unlösliche, hochvernetzte Produkte.

Zu einem Vergleich ihrer Polymerisationsfähigkeit wurden die in der Tabelle 4 aufgeführten Chinone und ihre Epoxyde zu jeweils 100 mg in 0.5 ml DMF mit 1 mg ABN 20 h bei 70° unter Luftausschluß aufbewahrt. Die Polymeren wurden einmal mit Methanol umgefällt, dann getrocknet und ihre Ausbeute bestimmt.

Verbindg.				
Ausb. an Polymerem	0%	0%	0%	76%

Verbindg.				
Ausb. an Polymerem	89%	85%	96%	93%

3.5.2.

Es kann noch keine Begründung dafür gegeben werden, weshalb die Epoxydierung der Vinylnaptho- und Vinylpyrazolobenzochinone die Polymerisationsfähigkeit dieser Verbindungen in so starkem Maße steigen läßt. Von Benzo- und auch von Naphthochinon ist zwar bekannt, daß sie eine radikalische Polymerisation inhibieren (48). Doch müßte diese Inhibitorwirkung bei den Diacetaten der entsprechenden Hydrochinone aufgehoben sein. Die Hydrochinondiacetate der Chinone XLIII, XXXIII und XXXIV sind jedoch ebenfalls nicht polymerisierbar. Auch dürfte,

wenn lediglich das Chinonsystem auf die Polymerisation behindernd wirkte, keines dieser Vinylchinone polymerisieren. Das ist aber nicht der Fall, denn XI (- und auch dessen N-Alkylderivate -) gibt in guten Ausbeuten Polymere.

Ein anderer möglicher Grund für die unterschiedliche Polymerisierbarkeit ähnlicher Vinylverbindungen wird von Cassidy et al. diskutiert (49). Die Autoren untersuchten eine Reihe von Vinylbenzohydrochinonderivaten auf ihre Polymerisationsfähigkeit und nahmen die NMR-Spektren auf. Sie konnten feststellen, daß die Verbindungen sich sowohl im Hinblick auf die Polymerisationseigenschaften als auch auf die Daten der NMR-Spektren in zwei Gruppen einteilen ließen:

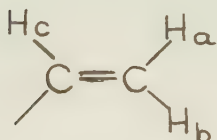
- a) Die Verbindungen, die nur in einer ortho-Stellung zur Vinylgruppe einen Substituenten besaßen, hatten untereinander sehr ähnliche τ -Werte der entsprechenden Vinylwasserstoffatome (H_a , H_b , H_c). Sie waren alle polymerisationsfähig.
- b) Die zweite Gruppe bildeten Verbindungen, bei denen die Vinylgruppe durch zwei Substituenten benachbart war. Die τ -Werte dieser Gruppe unterschieden sich von denen der ersten Gruppe. Die Verbindungen ließen sich nicht polymerisieren.

Als Begründung für das unterschiedliche Polymerisationsverhalten führten die Autoren an, daß bei den Verbindungen der zweiten Gruppe die Vinylgruppe durch die beiden ortho-Substituenten aus der Ebene des Aromaten gedrängt würde. In diesem Fall wäre die Konjugation gestört und keine Mesomeriestabilisierung eines radikalischen Übergangszustandes mehr möglich.

Um zu untersuchen, ob eventuell bei den in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen ähnliche Verhältnisse vorlägen, wurden von ihnen ebenfalls die NMR-Spektren aufgenommen. In Tabelle 5 sind die τ -Werte der Vinylwasserstoffatome gegenübergestellt.

Tabelle 5

Verbdg. τ -Wert	XLIII	XLIV	XXXIII	XLV	XXXIV	XLVI	XI	XLIX
H _a	4.37	4.30	3.91	3.91	4.09	4.06	4.24	4.26
H _b	4.55	4.59	4.80	4.79	4.78	4.75	4.64	4.54
H _c	2.26	2.66	2.01	2.15	2.78	2.81	2.98	2.94



Die Ergebnisse bestätigten Beobachtungen, die auch schon an Modellen der Verbindungen (Dreiding-Stereomodelle) gemacht wurden: Eine sterisch ungünstigere Lage der Vinylgruppen in den Chinonen muß ausgeschlossen werden. An Hand der τ -Werte ließ sich keine Zuordnung in polymerisierbare und nicht polymerisierbare Verbindungen vornehmen. -

Die Modelle zeigten ferner, daß in den Epoxyverbindungen die Carbonylgruppen etwas aus der Ebene des Systems herausgedrückt waren. Dadurch verringerte sich bei den Epoxyden XLIV und XLV der Einfluß des Feldes der Carbonylgruppen auf das H_c-Atom. In Übereinstimmung hiermit waren die τ -Werte der H_c-Atome bei den Epoxyden gegenüber den entsprechenden Chinonen um 0.40 bzw. 0.14 zu höheren Werten hin verschoben. Entsprechend trat bei den 2-Vinylverbindungen XXXIV und XLVI fast keine Differenz der τ -Werte von H_c auf (0.03), da hier weder im Chinon, noch im Epoxyd das H_c-Atom von den Carbonylgruppen beeinflußt werden konnte. Diese Beobachtung bewies gleichzeitig die Richtigkeit der Strukturzuordnung von N₁- und N₂-Vinylverbindungen (s. Seite 26).

4. Versuche zur Herstellung von Redoxharzen

4.1. Copolymerisation der sulfalkylierten Monomeren

Im vorangegangenen Teil der Arbeit sind bei der Beschreibung der dargestellten Vinylverbindungen nur Aussagen darüber gemacht worden, ob die Verbindungen polymerisationsfähig sind. Die anschließenden Untersuchungen wurden mit dem Ziel unternommen, aus den Verbindungen Redoxharze herzustellen. - Bei Redoxharzen handelt es sich um vernetzte Copolymerisate. Bisher ist als Vernetzer zur Herstellung von Redoxharzen auf der Basis von Vinylchinonen fast ausschließlich Divinylbenzol verwendet worden. In den hier dargestellten Divinylpyrazolochinonen standen nun Vernetzer zur Verfügung, die eine Chinonfunktion enthielten. -

Zur Herstellung von hydrophilen Copolymerisaten war es naheliegend, zuerst zu versuchen, die sulfalkylierten Monomeren XXVIII, XXIX und XXX einzusetzen. Vorversuche hatten gezeigt, daß diese Verbindungen sich sehr gut in Wasser lösen und auch in diesem Lösungsmittel mit ABN polymerisieren lassen.

Die beiden Anthrachinon-analogen sulfalkylierten Vinylpyrazolochinone XXIX und XXX wurden in 50%iger wässriger Lösung unter Luftausschluß mit 1 Gew. % ABN polymerisiert. Die Polymerisationsdauer wurde zwischen 20 und 70 h, die Temperatur zwischen 65 und 90° C und der Anteil der Divinylverbindung XXX zwischen 10 und 35 Mol % variiert. In allen Fällen wurden gelbbraune, durchsichtige Copolymerisate erhalten. Oft trat eine Blasenbildung auf, die offenbar davon herrührte, daß der teilweise noch ungelöste Katalysator auf der Oberfläche der Lösung schwamm und dort die Polymerisation so stark beschleunigte, daß die auftretende Wärme vom Lösungsmittel nicht abgeführt werden konnte. Die geringe Löslichkeit des Katalysators brachte es

außerdem mit sich, daß die entstandenen Copolymerisate nicht homogen waren. Alle Copolymerisate waren zwar nicht mehr in Wasser löslich, sie quollen aber bis zum 15-fachen ihres Trockenvolumens. Auch bei 35 Mol % Vernetzeranteil lag die Quellung noch in dieser Größenordnung. Die gequollenen Produkte waren mechanisch sehr instabil, sie konnten durch leichtes Drücken mit einem Spatel zerrieben werden.

Darauf wurde unter gleichen Bedingungen, aber in einem Gemisch Eisessig/Wasser 1:1 polymerisiert. In einem solchen Gemisch war der Katalysator besser löslich. Es konnten so blasenfreie Copolymerisate erhalten werden, die aber ebenfalls in Wasser noch viel zu stark quollen und entsprechend eine zu geringe mechanische Stabilität besaßen.

Um den Gehalt des Polymeren an Sulfonsäuregruppen zu verringern und damit die zu starke Quellbarkeit in Wasser zu reduzieren, sollte nun versucht werden, mit einem hydrophoben Vernetzer und evtl. auch mit Styrol oder anderen hydrophoben Monomeren zu copolymerisieren. Es gelang jedoch nicht, hierfür ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, denn die Salze der sulfalkylierten Pyrazolochinone waren nur in Wasser oder einem Eisessig-Wasser-Gemisch bis zu einem Eisessiggehalt von 50 Vol % gut löslich. Selbst so geringe Mengen wie 5 Mol % Divinylbenzol waren hierin nicht mehr löslich. Auch Versuche, die Salze mit anderen Kationen wie Na^+ , Li^+ , Ca^{++} oder Ba^{++} in DMF zu lösen, führten zu nicht ausreichend konzentrierten Lösungen. Das ebenfalls dargestellte Salz des 1-Sulfo-propyl-3-vinyl-pyrazolonaphthochinons mit Dimethylbenzylamin löste sich zwar recht gut in DMF, es ließ sich aber nicht sauber und kristallin, sondern nur als gelbbraunes, stark hygroskopisches Öl erhalten.

Auch die freien Sulfonsäuren der sulfalkylierten Pyrazolo-

chinone wurden dargestellt und untersucht. Sie ließen sich durch Hindurchtropfen der wässrigen Lösungen von XXVIII, XXIX und XXX durch eine Kationen-Austauscher-Säule erhalten. Nach dem Abziehen des Wassers hinterblieben kristalline gelbe, stark hygroskopische Verbindungen, die sehr gut in Wasser, Methanol oder DMF löslich waren. Von diesen Sulfonsäuren ließen sich in DMF mit ABN gut Homopolymerisate herstellen. Bei Copolymerisationsversuchen mit Divinylbenzol in DMF konnten jedoch nur sehr schwach vernetzte Produkte erhalten werden; der größte Teil des zugesetzten Divinylbenzols polymerisierte getrennt.

4.2. Copolymerisation der Vinylpyrazolochinone XII und XIIIa

4.2.1. Sulfalkylierung am Harz

Nach den erfolglosen Versuchen, ausgehend von den sulfalkylierten Vinylpyrazolochinonen zu mechanisch ausreichend stabilen Harzen zu gelangen, wurden nun die am Stickstoff unsubstituierten Verbindungen copolymerisiert und die Sulfalkylierung dann nachträglich am Harz vorgenommen. Es wurde eine 45%ige Lösung von 90 Mol % XII und 10 Mol % XIIIa mit 0.5 Gew. % ABN in DMF bei 70° copolymerisiert. Die Polymerisation wurde in abgeschmolzenen Ampullen nach vorheriger sorgfältiger Entfernung von Luftsauerstoff durchgeführt. Es entstand ein klares blasenfreies gelbbraunes Copolymerisat, das grob zerkleinert und dann erst mit DMF und darauf mit Methanol extrahiert wurde. Aus der DMF-Extraktionslösung ließen sich keine niedermolekularen Anteile mehr isolieren. Das nach der Extraktion mit Methanol spröde Produkt wurde in einer Mühle gemahlen und die Fraktion 0.5-0.2 mm abgetrennt. Zur Sulfalkylierung wurde das Copolymerisat in wässriger KOH bei 30° C gequollen und nach 1 - 2 h das Propansulton hinzugegeben. Es entstand ein gelbes, stabiles, in Wasser gut quellbares

Produkt. Das Harz enthielt nach der Sulfalkylierung, wie eine Neutralsalzspaltung zeigte, neben Kaliumpropylsulfonatgruppen auch noch freie Sulfonsäuregruppen. Es wurde deshalb zur quantitativen Überführung in die K-Form in eine Säule gespült; dann wurde eine Kaliumchlorid-Lösung hindurchgetropft, bis die austretende Lösung neutral reagierte. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Harz einige Tage an der Luft getrocknet. In dieser lufttrockenen Form wurde es in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt und stand so für Untersuchungen zur Verfügung.

4.3. 1.3-Divinyl-pyrazolonaphthochinon (XXXIX) als Vernetzer

Statt des 3.6-Divinylbispyrazolobenzochinons (XIIIa) konnte als Vernetzer zur Copolymerisation mit XII auch das 1.3-Divinyl-pyrazolonaphthochinon (XXXIX) verwendet werden. Es besaß neben der besseren Löslichkeit gegenüber XIIIa auch noch den Vorteil, daß es ebenso wie das sulfalkylierte XII ein 1.3-disubstituiertes Pyrazolonaphthochinon war. Dadurch war eine noch größere chemische Einheitlichkeit des Copolymerisats gewährleistet. Es wurden 85 Mol % XII und 15 Mol % XXXIX wie oben copolymerisiert, sulfalkyliert und quantitativ in die K-Form überführt. Es entstand ein hellgelbes, in Wasser gut quellbares Harz, das aber nicht ganz die gute mechanische Stabilität des Harzes aus XII und XIIIa besaß. Offenbar war die 3.6-Divinylverbindung mit den weit voneinander entfernten Vinylgruppen ein noch besserer Vernetzer.

4.4. Copolymerisationsversuche mit XI

Für eine Copolymerisation mit 3-Vinyl-5.6-dimethylpyrazolobenzochinon (XI) war XIIIa als Vernetzer nicht geeignet, da ein so hergestelltes Redoxharz dann zwei

Chinone mit sehr unterschiedlichem Redoxpotential enthielte. Weil die beiden Divinyl-5.6-dimethylpyrazolobenzochinone XXXVII und XXXVIII nicht als Vernetzer wirkten, sollte versucht werden, XI mit Divinylbenzol zu copolymerisieren. Es zeigte sich aber, daß XI auch in so guten Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO nicht genügend löslich war, um bei 80° C eine wenigstens 40%ige Lösung zu erhalten. Von weiteren Versuchen mit XI wurde abgesehen, denn in seinem 5.6-Epoxyderivat XLIX stand eine wesentlich besser lösliche und auch besser polymerisierende Verbindung zur Verfügung.

4.5. Copolymerisation der Epoxyverbindungen XLIX und XLVII

Mit dem 3-Vinyl-5.6-dimethyl-5.6-epoxy-pyrazolobenzochinon (XLIX) wurde die 1.3-Divinyl-epoxyverbindung XLVII als Vernetzer copolymerisiert. 90 Mol % XLIX und 10 Mol % XLVII wurden wie oben mit 0.5 Gew. % ABN in DMF copolymerisiert. Es entstand ein festes glasklares Copolymerisat, das zerkleinert und dann extrahiert wurde. Es erwies sich als besonders vorteilhaft, an diesem Produkt erst die Sulfalkylierung vorzunehmen und dann die Epoxygruppe reduktiv zu entfernen. Gegen die zur Sulfalkylierung nötige Behandlung mit Alkali waren die Epoxyde nämlich wesentlich unempfindlicher als die Chinone. Auch konnte die Reduktion mit Kaliumjodid in wässriger Essigsäure viel leichter am hydrophilen Harz durchgeführt werden.

Es wurde wie bei den Pyrazolonaphthochinon-Copolymerisaten mit Propansulton sulfalkyliert. Die anschließende Reduktion wurde anfangs in der Weise durchgeführt, daß das Harz in einer Lösung von Kaliumjodid in 50%iger Essigsäure unter vorsichtigem Rühren auf 70° erwärmt wurde. Die durch Jodabscheidung dunkel gefärbte Lösung wurde stündlich

solange gewechselt, bis keine merkliche Jodfärbung mehr auftrat. Für die Reduktion von 1 g Harz wurden ca. 5 h benötigt. Schneller und leichter verlief die Reaktion, wenn das Harz in einer Säule reduziert wurde. Es wurde dazu eine ummantelte Säule verwendet, die an einen Wasserthermostaten angeschlossen war. Das Harz wurde in die auf 60-70° C erwärmte Säule eingespült und nun die Kaliumjodid-Lösung in 50%iger Essigsäure langsam solange durch die Säule getropft, bis die austretende Lösung nur noch sehr schwach gelblich gefärbt war. Die Reduktion war bei 2 g Harz nach 30 - 40 Minuten beendet. Das nun tiefgelbe Copolymerisat, das durch die KJ-Lösung gleichzeitig quantitativ in die K-Form überführt worden war, wurde gewaschen, zwei Tage an der Luft getrocknet und dann verschlossen aufbewahrt.

4.6. Copolymerisation von 2.3-Dimethyl-2.3-epoxy-5-vinyl-naphtochinon (XLIV)

Auch mit 2.3-Dimethyl-2.3-epoxy-5-vinyl-naphthochinon wurden Copolymerisate hergestellt und untersucht. Doch traten hier Schwierigkeiten dadurch auf, daß diese Verbindung hydrophob war und sich auch keine hydrophilen Gruppen einführen ließen. Schon das ~~unver-~~netzte Homopolymerisat war nur teilweise in 90%iger Essigsäure mit Kaliumjodid reduzierbar. Mit Divinylbenzol vernetzte Produkte blieben fast völlig unreduziert. Eine Copolymerisation mit Styrol und anschließende Chlorsulfonierung war deshalb nicht möglich, weil bei der Chlorsulfonierung die Epoxygruppierung mit angegriffen worden wäre. Es mußte darum versucht werden, XLIV mit Divinylbenzol und geeigneten hydrophilen Monomeren zu copolymerisieren. Harze aus

Chinonepoxyd, 4-Vinylpyridin und Divinylbenzol zeigten weder in Wasser noch in Säuren ausreichende Quellbarkeit und bei einer Copolymerisation mit Vinylsulfonsäuremethylester entstand ein Polymeres ungeklärter Zusammensetzung, in dem sich die Estergruppen nicht verseifen ließen und das ebenfalls in Wasser nicht quellbar war.

An Harzen aus Chinonepoxyd, Methacrylsäure und Divinylbenzol konnte die Reduktion mit Kaliumjodid in befriedigendem Ausbeuten durchgeführt werden, wenn der Methacrylsäureanteil größer als 40 Mol % war. Zur Herstellung eines Harzes wurden 44 Mol % XLIV, 49 Mol % Methacrylsäure und 7 Mol % Divinylbenzol in 60%iger Lösung in DMF polymerisiert. Das feste klare Polymerisat wurde grob zerkleinert und dann mit Methanol extrahiert. Nach dem Trocknen und weiteren Zerkleinern in einer Mühle wurde die Fraktion 0.2-0.1 mm abgetrennt. Eine so geringe Korngröße war nötig, da das Harz nur wenig in Wasser quellbar war. Bei größerem Durchmesser hätten Reaktionen zu lange Zeiten in Anspruch genommen. Die Reduktion mit Kaliumjodid konnte nicht in einer Säule durchgeführt werden. 1 g des Harzes mußte 7 h unter mehrmaligem Wechseln der Reaktionslösung mit Kaliumjodid mit 90%iger Essigsäure am Rückfluß erhitzt werden. Das IR-Spektrum des gewaschenen und getrockneten Produktes zeigte neben der starken Carbonylbande des Chinons (1650 cm^{-1}) auch noch, - wenn auch wesentlich schwächer - die Bande der Ketofunktion des Chinonepoxyds (1695 cm^{-1}). Die Reduktion war also nicht quantitativ verlaufen.

5. Untersuchung der Copolymerisate

5.1. Redoxkapazitäten.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von Vinylpyrazolochinonen und die Untersuchung ihrer Eignung zur Herstellung von Redoxharzen. Da Untersuchungen über optimale Bedingungen zur Herstellung gut brauchbarer Harze sehr viele Reihenversuche erfordert hätten, wurden im folgenden nur die oben beschriebenen Redoxcopolymerisate auf einige ihrer Eigenschaften hin untersucht. Es ließ sich zeigen, daß auch schon diese Harze, - die sich sicher noch z.B. durch Variation der Polymerisationsbedingungen (Temperatur, Polymerisationsdauer, Lösungsmittel, Katalysator usw.) oder auch durch Änderung des Vernetzergehaltes verbessern lassen, - in der Erfüllung der in der Einleitung genannten Bedingungen sich vor anderen Redoxharzen auszeichnen. -

Die quantitativen Redoxeigenschaften eines Harzes werden durch seine Redoxkapazität beschrieben (50). Sie gibt die Redoxäquivalente pro Gramm trockenen Harzes an. (Die Harze wurden in der weniger hygroskopischen K-Form aufbewahrt. Zur Vergleichbarkeit mit anderen Redoxharzen wurde auf trockenes Harz in der H-Form umgerechnet.) Zur Bestimmung ihrer Redoxkapazität wurden die Harze mit überschüssigem Natriumborhydrid in 1 n Kalilauge reduziert. Nach Zerstörung des überschüssigen Borhydrids mit Schwefelsäure wurde eine Eisen-(III)-sulfatlösung zugegeben und das gebildete Fe^{2+} manganometrisch titriert. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 6 angegeben. Dabei beziehen sich die berechneten Werte auf den Fall, daß die Monomeren quantitativ copolymerisiert sind und daß im Fall der Harze 3 und 4 die Reduktion der Epoxyverbindungen zu den Chinonen quantitativ verlaufen ist.

Harz Nr.	Comonomere	ber.(max.) m Val/g	gef. m Val/g
1	XII, XIII a anschließend sulfalkyliert	6.10	5.10
2	XII, XXXIX anschließend sulfalkyliert	6.2	4.2
3	XLIX, XLVII anschl. sulfal- kyliert und mit KJ reduziert	6.4	4.6
4	XLIV, Methacrylsre. DVB, anschl. mit KJ reduziert	5.70	2.25

Tabelle 6

Die Bestimmung der Kapazität von "Elektronenaustauschern" gestaltet sich schwerer als die bei Ionenaustauschern. Die Schwierigkeit liegt einerseits in der hohen Oxydationsempfindlichkeit der Hydrochinone, so daß unter sehr sorgfältigem Luftausschluß gearbeitet werden muß; zum anderen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Redoxprozesse an Harzen wesentlich geringer als die von Ionenaustauschvorgängen. Die Reduktion verläuft noch relativ schnell, da sich hierbei das Dianion des jeweiligen Hydrochinons bildet und das Harz dadurch während der Reduktion noch etwas aufquillt. Bei der anschließenden Oxydation schrumpft das Harz jedoch wieder. Da nun dieser Prozeß von außen nach innen verläuft, verringert sich die Diffusionsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels ständig weiter. Die Bestimmung der Redoxkapazität konnte

darum nicht dynamisch, - d.h. durch kontinuierliches Erneuern der Oxydationslösung, indem die Eisen (III)-chlorid-Lösung durch eine mit dem Harz beschickte Säule getropft wurde, - sondern mußte statisch durchgeführt werden. Dazu wurde die Oxydationslösung über einen Zeitraum von ca. 70 Tagen in Abständen erneuert. Es hat sich an anderen Harzen erwiesen, daß in der Praxis bei dynamischem Arbeiten etwa 70 - 80 % der Kapazität relativ schnell ausgetauscht werden.

Die Redoxkapazitäten der Harze 1 - 3 waren im Vergleich zu anderen früher hergestellten Harzen auf der Basis homocyclischer Vinyl- bzw. Isopropenyl-anthrachinone recht hoch. Das lag daran, daß sie ausschließlich aus Chinonen aufgebaut waren. Durch die Sulfalkylierung der Pyrazolochinone konnten theoretisch bis zu einem Mol Sulfonsäuregruppen pro Mol eingesetzter Monovinylverbindung eingeführt werden und so gut quellbare Harze erhalten werden. Dagegen mußte bei der Herstellung von Harzen auf der Basis homocyclischer Vinylchinone mit Styrol copolymerisiert werden, das dann nachträglich chlorsulfoniert wurde. Hierbei ergab sich die Schwierigkeit, daß zum Erreichen einer - für gute Reaktionsgeschwindigkeiten nötigen - guten Quellbarkeit mit mehr Styrol copolymerisiert werden mußte, was automatisch eine Verringerung der Redoxkapazität zur Folge hatte.

Außer auf hydrophile Copolymere konnte bei Harzen auf Vinylpyrazolochinonbasis auch auf das Divinylbenzol als Vernetzer verzichtet werden, da in den Divinylpyrazolochinonen geeignete chinoide Vernetzer zur Verfügung standen. Von ihnen war XIIIa sogar ebenfalls sulfalkylierbar.

Das Harz 4. auf der Basis von 2.3-Dimethyl-5-vinylnaphthochinon (XLIII) war wegen seiner geringen Redoxkapazität und der durch die schlechte Quellbarkeit bedingten sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeit für eine praktische Verwendung kaum geeignet. Es diente jedoch als Beispiel für die Möglichkeit, Redoxharze auf der Basis von Vinylnaphthochinonen über deren Epoxyverbindungen herzustellen.

5.2. Austauschkapazitäten

Durch ihren Gehalt an Sulfonsäuregruppen haben die sulfalkylierten Harze 1 - 3 ionenaustauschende Eigenschaften; das Maß hierfür ist die sog. Austauschkapazität, die in Milliäquivalenten pro Gramm trockenen Harzes gemessen wird. (Auch hier wurde wie bei der Redoxkapazität auf die H-Form bezogen.) Die Bestimmung geschah durch Neutralsalzsäure mit 2n-KCl-Lösung an der oxydierten Form des Harzes. Die gebildete Salzsäure wurde mit Na OH gegen Methylrot titriert. Die Austauschkapazitäten der Harze 1 - 3 sind in Tabelle 7 angegeben.

Harz	ber. (max.) m Val/g	gef. m Val/g	Sulfalkylierungsgrad
1	3.36	2.68	80 %
2	2.4	1.8	75 %
3	2.8	2.3	82 %

Tabelle 7

Die ionenaustauschenden Eigenschaften der Harze rührten nur von den Sulfonsäuregruppen her. Die N-H-Gruppe der unsubstituierten Pyrazolochinone war nicht genügend acid, so daß eine Neutralsalzsäure-Spaltung an noch nicht sulfalkylierten Harzen mißlang. Deshalb war die gemessene Austauschkapazität ein direktes Maß für den Sulfalkylierungsgrad der Harze.

5.3. Chemische Stabilität

Wie schon an Ionenaustauschern gefunden wurde (51,52), werden Harze durch H_2O_2 -Einwirkung angegriffen und teilweise abgebaut. Die Oxydation greift bevorzugt das tertiäre H-Atom an den Verknüpfungsstellen der Polymerenhauptkette an. In Extremfällen kann die Vernetzung sogar so stark zurückgehen, daß sich die Harze auflösen. - Da sich bei der Luftoxydation von Hydrochinonen H_2O_2 bildet, wurde dieser oxydative Abbau auch an Redoxharzen beobachtet (53). Bei Anthrachinonharzen lösten sich nach jeder Oxydation bei der anschließenden Reduktion in alkalischem Milieu geringe Mengen aus dem Harz. Da die Alkalisalze der Anthrahydrochinone stark rot gefärbt sind, war der Abbau durch eine Rotfärbung der überstehenden Lösung bemerkbar.

Um die Stabilität gegen oxydativen Angriff zu erhöhen, wurden z.B. die tertiären H-Atome durch Methylgruppen substituiert. Manecke und Creutzburg (54) stellten Copolymerisate auf der Basis von Isopropenylanthrachinon her, die stabiler waren als Poly-[vinyl-anthrachinon]-Harze.

Die Färbung der überstehenden Lösung trat bei den Poly-[vinyl-pyrazolochinon]-Harzen 1 - 3 nur in kaum wahrnehmbarem Maße auf. Die höhere Oxydationsstabilität der Harze könnte dadurch erklärt werden, daß sich die Sulfalkylierung unter sehr milden Bedingungen durchführen

ließ und dadurch die Polymerenketten intakt blieben. - Die Harze 1 - 3, die in der K-Form lufttrocken aufbewahrt wurden, enthielten noch 10 % Wasser. Sie quollen bei der Zugabe von Wasser auf das 1 - 1.5fache ihres Schüttvolumens. Ihre mechanische Stabilität war sowohl in der oxydierten wie auch in der reduzierten Form im gesamten pH-Bereich ausreichend.

6. Redoxpotentiale von XXVIII, XXIX, XXX

Ein reversibles, vollständig in der wässrigen Phase vorliegendes Redoxsystem



besitzt bei konstanter Temperatur die Gleichgewichtsgalvanispannung (Einzelpotential)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Bei den Einheiten der Aktivitäten folgt daraus

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln 1 = \varepsilon_0$$

Da das Standardpotential ε_0 prinzipiell nicht meßbar ist, mißt man die elektromotorische Kraft (EMK) der Halbzelle gegen eine Halbzelle definierten Potentials. Man erhält einen Bezugswert, das Normalpotential ε_0 .

Auch Halbzellen, die reversible organische Redoxpaare enthalten, zeigen ein definiertes Einzelpotential, das gegen eine Bezugsselektrode (Wasserstoffelektrode, Kalomel-elektrode) meßbar ist. Für das System



gilt das Einzelpotential

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Chinon}}}{a_{\text{Hydrochinon}}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2$$

Die Gleichung gilt nicht für Redoxharze. Potentiometrische Messungen an Harzen werden so durchgeführt, daß bei der Titration die Potentiale der Lösungen über den Harzen gemessen werden. Diese Lösungen enthalten geringe Mengen eines löslichen Redoxsystems (Mediator) und stehen im Gleichgewicht mit den Harzen. Als charakteristische Größe wird das Mittelpunktpotential bei 50% Oxydation angegeben und zwar bei gleichzeitiger Angabe des pH-Wertes der Außenlösung.

Die Bestimmung der Potentiale von Redoxharzen bietet bei der praktischen Durchführung große Schwierigkeiten, die einerseits in der großen Luftempfindlichkeit der Hydrochinone, andererseits aber auch in der sehr langen Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung liegen. Für reduktive Titrationen fehlt ein geeignetes Reduktionsmittel, das über sehr lange Zeiten einen konstanten Titer behält, deshalb wurde meist oxydativ titriert. Dazu wurden die Harze mit Natriumborhydrid in die Hydrochinonform überführt und dann nach Zerstörung überschüssigen Reduktionsmittels mit einem Oxydationsmittel wie z.B. Cer(IV)sulfat titriert. Es wurden hierbei von Zugabe zu Zugabe Einstellzeiten bis zu 16 Tagen benötigt. Aus den folgenden Untersuchungen der wasserlöslichen sulfalkylierten Monomeren geht hervor, daß bei den in dieser Arbeit hergestellten Redoxharzen noch längere Zeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung zu erwarten gewesen wären. Das hätte eine recht große Ungenauigkeit der Messungen mit sich gebracht. Darum wurden nur die Potentiale der Monomeren XXVIII, XXIX und XXX, sowie zur Abschätzung des Einflusses der Polymerisation auf die Redoxpotentiale das wasserlösliche Homopolymerisat von XXIX vermessen. Die ermittelten Redoxpotentiale gaben zwar nicht genau die der entsprechenden Harze wieder, sie ließen aber Schlüsse darauf zu, für welche Redoxreaktionen die dargestellten

Harze zur Anwendung gelangen könnten.

Fieser et al. fanden, daß Pyrazolonaphthochinon und Anthrachinon fast identische Potentiale besitzen (E_0 alkohol. 0.154 V). (29). So waren auch für die Pyrazolochinone XXIX und XXX Potentiale zu erwarten, die um 150 m V lagen, Für XXVIII war ein dem 2.3-Dimethylnaphthochinon ähnliches Potential von ca. 350 m V zu erwarten. Besonders die anthrachinon-analogen Pyrazolochinone konnten also reduktiv nur mit sehr starken Reduktionsmitteln titriert werden, um gut ausgeprägte Titrationskurven zu erhalten. Deshalb wurde anfangs versucht, die entsprechenden Hydrochinone oxydativ mit Cer(IV)sulfat zu titrieren. Diese Versuche wurden aber bald aufgegeben, da bis zur Gleichgewichtseinstellung Zeiten von über einem Tag benötigt wurden, Leichter und schneller gelang die reduktive Titration mit Titan-(III)-chlorid. Die Potentiale waren hier schon wenige Minuten nach der Zugabe des Reduktionsmittels konstant. Aus den bei einem pH von 0.34 gegen eine Kalomelektrode gemessenen Mittelpunktspotentialen konnten durch Umrechnung nach

$$\frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] = -59,2 \cdot pH [mV] \text{ auf } pH=0$$

die Normalpotentiale E_0 ermittelt werden.

Für XXVIII wurde so ein Potential von 358 m V gefunden. Die Potentiale von XXIX und XXX lagen mit 130 m V bzw. 114 m V genügend nahe beieinander, um eine Verwendung des Bispyrazolochinons als vernetzendes Comonomeres für das Vinyl-pyrazolonaphthochinon zu rechtfertigen.

Außer durch potentiometrische Titration wurden die Potentiale auch noch wechselstrompolarographisch ermittelt. Das Homopolymerisat von XXIX wurde nur auf diese Art vermessen. In Tabelle 8 sind die auf beiden Wegen ermittelten Werte aufgeführt.

Verbindung	pot.Titr. E_0	polarogr.Titr.
XXVIII	358 m V	363 m V
XXIX	130 m V	149 m V
XXIX - polym.	-	112 m V
XXX	114 m V	108 m V

Tabelle 8

EXPERIMENTELLER

TEIL

I n h a l t

1.	Die Monomeren	56
1.1.	Vinyldiazomethan	56
1.1.1.	aus Nitrosoallylharnstoff	56
1.1.2.	aus Nitroso- β -allylaminoisobutyl- methylketon	57
1.2.	Addition von Vinyldiazomethan	57
1.2.1.	3-Vinyl-5.6-dimethyl-pyrazolobenzo- chinon (XI)	57
1.2.2.	3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (XII)	58
1.2.3.	3.6-Divinyl-bispyrazolobenzochinon (XIIIa)	58
1.3.	N-Methyl-vinyl-pyrazolochinone	59
1.4.	Alkalikatalysierte Dimerisierung von 1.5.6- Trimethyl-3-vinyl-pyrazolobenzochinon (XXVI)	61
1.5.	N-Sulfonierung	61
1.6.	Sulfalkylierung mit Sultonen	61
1.7.	Versuchte Umsetzung von XII mit Vinylsulfon- säuremethylester	62
1.8.	N-Vinyl-pyrazolochinone	63
1.9.	2.3-Dimethyl-2.3-epoxy-5-vinyl-naphtho- chinon (XLIV)	65
1.10.	Vinyl-5.6-dimethyl-5.6-epoxy-pyrazolobenzo- chinone (XLV-XLVIII)	65
1.11.	3-Vinyl-5.6-dimethyl-5.6-epoxy-pyrazolo- benzochinon (XLIX)	67
2.	Die Polymeren	67
2.1.	Orientierende Polymerisationsversuche	67
2.2.	Polymerisation unter Sauerstoffausschluß	68
2.2.1.	Polymerisation der Vinyl-pyrazolobenzochinone und ihrer Epoxyde	69
2.2.2.	Vernetzende Copolymerisation	69
2.2.2.1.	der sulfalkylierten Monomeren XXIX und XXX	69
2.2.2.2.	der freien Sulfonsäure von XXIX mit DVB	70
2.2.2.3.	Harz 1 aus XII und XIIIa	70

2.2.2.4.	Harz 2 aus XII und XXXIX	72
2.2.2.5.	Harz 3 aus XLIX und XLVII	72
2.2.2.6.	Harz 4 aus XLIV, Methacrylsäure und DVB	72
2.3.	Austauschkapazität	73
2.4.	Redoxkapazität	73
2.5.	Potentiometrische Titration der sulf- alkylierten Monomeren XXVIII, XXIX und XXX	74

1.1. Vinylldiazomethan

1.1.1. Nitrosoallylharnstoff

In einen vorher tarierten 1-l-Kolben wurden 43 g (0.75 Mole) Allylamin und 100 ml Wasser gegeben. Dazu wurde unter äußerer Kühlung mit Eis soviel konzentrierte Salzsäure gegeben, bis die Lösung gegen Methylrot sauer reagierte. (Es wurden etwas über 75 ml benötigt.) Nun wurde mit Wasser auf 300 g aufgefüllt und 150 g (2.5 Mole) Harnstoff hinzugefügt. Man erhitze drei Stunden zu schwachem und dann noch eine viertel Stunde zu starkem Sieden. Die Lösung wurde mit Eis auf Zimmertemperatur gekühlt und dann mit 55 g (0.75 Mole) Natriumnitrit versetzt. Nach dem Lösen des Natriumnitrits wurde das Ganze auf 0° C gekühlt. In einem 3-l-Becherglas, das sich in einer wirksamen Eis/Kochsalz-Mischung befand, wurde eine Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 300 g Eis bereitet. Unter kräftigem mechanischen Rühren wurde nun die gekühlte Allylharnstoff-Natriumnitrit-Lösung zugetropft. Es wurde so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht über 0° anstieg. Der Nitrosoallylharnstoff fiel schaumig aus. Er wurde abgesaugt, festgepresst und dann noch einmal mit 30 ml kaltem Wasser zu einer Paste vermengt und wieder trockengesaugt. Im Exsiccator wurde dann bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Ausbeute: 49 g (50.5 % d.Th.) Fp. 79°

Vinyldiazomethan

40 g Nitrosoallylharnstoff wurden in 200 ml Äther gelöst. Die Lösung wurde von evtl. ungelösten Anteilen abdekantiert und dann zu einer gekühlten Lösung von 40 g NaOH in 120 ml Wasser so langsam zugegeben, daß die Temperatur zwischen -10 und -5° blieb. Danach

wurde zur Mischung soviel Wasser hinzugegeben, daß eine klare Phasentrennung zu erkennen war. Die tiefrote ätherische Phase wurde abgetrennt und über NaOH-Plätzchen getrocknet. Die Lösung, die ca. 0.06 Mole Vinyl Diazomethan (20 % d.Th.) enthielt, wurde stets gleich weiter verarbeitet.

1.1.2.

Später wurde dann Vinyl Diazomethan analog einer von Eistert (55) für die Darstellung von Diazoalkanen gegebenen Vorschrift durch alkalische Zersetzung von Nitroso- β -allylaminoisobutylmethylketon (IX) hergestellt (s.a. 33 b, c). Auf diesem Wege war Vinyl Diazomethan schon von Adamson und Kenner dargestellt worden. IX konnte in 83%iger Ausbeute erhalten werden.

1.2. Addition von Vinyl Diazomethan

1.2.1. 3-Vinyl-5.6-dimethyl-pyrazolobenzochinon (XI)

Eine auf 0° abgekühlte, ätherische Lösung von ca. 0.1 Mol Vinyl Diazomethan, hergestellt aus 61 g (0.3 Mol) IX, wurde zur ebenfalls gekühlten Lösung von 15 g (0.11 Mol) 2.3-Dimethylbenzochinon in 100 ml Äther gegeben. Nach ca. 30 sec. begann die Lösung sich aufzuhellen und es schieden sich feine helle Kristalle ab. Nach 1-2 h wurde zur Vervollständigung der Oxydation zum Chinon mit einer Lösung von 25 g $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser geschüttelt. Im Verlauf einer Stunde wurde mehrmals geschüttelt und dann das Ganze abgesaugt. Die gelbbraunen Kristalle wurden mit wenig kaltem Methanol gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute 9.4 g; die Verbindung kristallisierte aus Alkohol in schönen gelben Nadeln, die sich bei 247-50° unter Braunfärbung

zersetzten. Sie löste sich in wässrigen Alkalien mit gelb-orangener Farbe.

$C_{11} H_{10} N_2 O_2$	(202,1)	Ber. C: 65,40	H: 4.98	N: 13.86
		Gef. C: 65.28	H: 5.09	N: 13.96

1.2.2. 3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (XII)

Eine wie oben hergestellte, ca. 0.1 Mol enthaltende Vinyldiazomethanolösung wurde in der Kälte zu 20 g (~1.3 Mol) Naphthochinon in 250 ml Benzol gegeben. Nach einstündigem Stehen wurde wie oben oxydiert. Man erhielt nach dem Trocknen 13.2 g des noch schwach gelbbraun gefärbten Pyrazolochinons. Beim Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton bildeten sich feine verfilzte farblose Nadeln, die bei 205-15° unter Braunfärbung und teilweiser Polymerisation schmolzen. Die Verbindung löste sich mit tiefgelber Farbe in Alkalien.

$C_{13} H_8 N_2 O_2$	(224.2)	Ber. C: 69.70	H: 3.59	N: 12.50
		Gef. C: 69.37	H: 3.54	N: 12.67

1.2.3. 3.6-Divinyl-bispyrazolobenzochinon (XIIIa)

Eine ca. 0.1 Mol enthaltende Vinyldiazomethanolösung wurde in der Kälte zu 15 g (0.14 Mol) Benzochinon in 200 ml Äther gegeben. Es wurde wie oben weitergearbeitet. Man erhielt nach dem Trocknen 9.0 g der Bispyrazoloverbindung. XIIIa war in den meisten Lösungsmitteln nicht merklich löslich. Es konnte aus DMF oder DMSO umkristallisiert werden, wobei sich aber stets das siedende Lösungsmittel braun färbte. Die offenbar noch nicht reine Verbindung, die bis 340° nicht schmolz, wurde nicht zur Analyse gegeben. Ihre wesentlich besser zu reinigenden Methylderivate zeigten gute Analysenwerte.

XIIIa löste sich mit gelber Farbe in wässrigen Alkalien.

1.3. N-Methyl-pyrazolochinone

1 mMol des Pyrazolochinons wurde in 20 ml 0.1 n KOH gelöst und dann mit 1.5 mMol Dimethylsulfat mehrmals umgeschüttelt. (Für XIIIa wurden die doppelte Menge Kalilauge und Dimethylsulfat benötigt.) Das Gemisch der N-Methylisomeren schied sich innerhalb weniger Sekunden feinkristallin ab. Darauf wurde noch 20 Min zur Zerstörung überschüssigen Dimethylsulfats auf dem Wasserbad erhitzt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die Isomeren wurden an mit Silicagel gefüllten Säulen mit Chloroform als Laufmittel getrennt.

Es wurde neutrales Silicagel (0.05 - 0.20 mm) verwendet. Für Chinonmengen bis zu 0.3 g wurden Säulen (2 x 35 cm) und für Mengen bis zu 1.5 g Säulen (3 x 45 cm) verwendet. In den Säulenboden waren G-1-Fritten eingeschmolzen. Zur Vermeidung unnötigen Totvolumens verjüngten sich die Säulen direkt nach der Fritte auf einen Außendurchmesser von 1 mm. An einem hieran befestigten Teflon-Schlauch wurde die Tropfgeschwindigkeit mit einer Schlauchklemme auf 1-2 Tropfen pro Sekunde eingestellt.

Zur Reinigung wurde das Chloroform dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Da alle N-Methylpyrazolochinone deutlich gelb gefärbt waren, ließen die entstehenden Zonen sich gut erkennen. Nach der Trennung wurde das Chloroform abgezogen und dann die Ausbeute bestimmt. Die Verbindungen ließen sich alle aus Methanol umkristallisieren. Sie waren sehr gut in Chloroform löslich.

(Tabelle der dargestellten Verbindungen s. Seite 60)

Verbindung	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Molgew.)	Ber. C Gef. C	H H	N N	charakt. IR-B. (cm ⁻¹)
1-Methyl-XI	142-4	90,0	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ (216,2)	66,77 66,35	5,58 5,36	12,96 12,94	----
2-Methyl-XI	227-9	8,8	"	66,77 66,56	5,58 5,38	12,96 12,90	----
1-Methyl-XII	142-3	74,0	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ (238,2)	70,70 70,69	4,24 4,70	11,78 11,78	930
2-Methyl-XII	235-9	13,5	"	70,70 70,63	4,24 4,41	11,78 11,76	989
1.4-Dimethyl-XIIa	polym. ab 170°	60,8	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂ (258,3)	62,62 62,46	4,50 4,43	20,90 20,64	921
2.5-Dimethyl-XIIa	nicht bis 340°	10,4	"	62,62 62,64	4,50 4,56	20,90 20,79	975

1.4. Reaktion von 1.5.6-Trimethyl-3-vinyl-pyrazolobenzochinon (XXVI) mit Alkali

100 mg XXVI wurden in 20 ml Methanol in der Wärme gelöst. Es wurden 3 Tropfen ca. 1n Kalilauge hinzugegeben. Die Lösung verfärbte sich dunkelviolett. Nun wurde noch 15 Min. am Rückfluß erhitzt. Die Lösung behielt ihre Farbe und es schieden sich feine gelbe Kristalle ab. Durch Ansäuern ließ sich die violette Färbung aufheben: die Lösung wurde wieder gelb. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 68.3 mg. Die Verbindung war nur aus einer großen Menge DMSO (ca 50 ml) umkristallisierbar; sie veränderte sich bis 340° nicht. Ihr IR-Spektrum war mit dem des Ausgangschinons fast identisch (ν C=O ebenfalls bei 1662 cm⁻¹)

1.5. N-Sulfonierung

2.0 g 3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon wurden in 50 ml Wasser mit 0.6 g Kaliumhydroxyd in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen auf ca 10° wurden 5 g Pyridinium-N-Sulfonsäure, dargestellt nach (56), zugegeben. Während zwei Stunden wurde mehrmals umgeschüttelt. Danach wurden 150 ml Alkohol zugegeben und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Man erhielt eine hygroskopische Verbindung, die sich allmählich wieder in das Ausgangschinon umwandelte.

1.6. Sulfalkylierung

1-(Kaliumpropylsulfonato)-3-vinyl-5.6.-dimethylpyrazolobenzochinon (XXVIII)

2.0 g (0.01 Mol) XI wurden in 100 ml 0.1 n methanolischer Kalilauge gelöst und 1.8 g (0.015 Mol) Propansulton

hinzugegeben. Dann erwärmte man 30 Min. auf 50° und beließ darauf noch ca. 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Es schieden sich gelbe gutausgebildete Nadeln ab. Nun wurde auf 0° abgekühlt und abgesaugt. Ausbeute: 3.0 g (84 % d.Th.)

Das Kaliumsalz des sulfalkylierten Chinons war sehr gut in Wasser löslich. Es ließ sich aus Methanol umkristallisieren. Die Verbindung war unlöslich in Aceton. Sie war nach Fällen mit Aceton aus Wasser analysenrein.

$C_{14} H_{15} N_2 O_5 S K$	Ber. C: 46.42	H: 4.17	N: 7.74	S: 8.85
	Gef. C: 46.34	H: 4.29	N: 7.26	S: 8.74

In gleicher Weise wurden auch die Verbindungen XII und XIIIa sulfalkyliert. Aus XII entstand in 77.8 %iger Ausbeute die Verbindung XXIX. XXIX fiel bei Zugabe von Aceton zur wässrigen Lösung in gelben Nadeln aus. Im IR-Spektrum trat bei 928 cm^{-1} eine starke Bande auf.

$C_{16} H_{13} N_2 O_5 S K$	Ber. C: 50.00	H: 3.41	N: 7.29	S: 8.35
(384.4)	Gef. C: 49.86	H: 3.50	N: 7.25	S: 8.30

Aus XIIIa ließ sich in 81 %iger Ausbeute das Disulfalkylierungsprodukt XXX erhalten. Die Verbindung, die sich nur als gelbes Pulver isolieren ließ, wurde nicht zur Analyse gegeben. Das Fehlen einer N-H-Bande im IR-Spektrum zeigte, daß die Disulfalkylverbindung entstanden war. Bei 921 cm^{-1} trat die für N_1 -substituierte Produkte charakteristische Bande auf.

1.7. Versuchte Umsetzung von XII mit Vinylsulfonsäuremethylester

Je 200 mg XII wurden in 5 ml DMF, 5 ml Dioxan und 8 ml Chlorbenzol, u.U. in der Wärme, gelöst. Darauf wurden je 2-3 Tropfen N.N-Dimethylbenzylamin und 0.2 ml

Vinylsulfonsäuremethylester hinzugegeben.

Aus DMF ließ sich nach 24 h durch Ausfällen mit Wasser nur unumgesetztes XII isolieren. Aus Chlorbenzol und Dioxan schieden sich beim Abkühlen farblose Kristalle ab, die beim Absaugen zu einem gelben, hygroskopischen Öl wurden.

1.8. N-Vinylierung

0.01 Mol des Ausgangspyrazolochinons wurden in 20-50 ml Vinylacetat gegeben, in dem 0.5 g Quecksilber-II-acetat mit 2-3 Tropfen konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht worden war. Zur Stabilisierung des Vinylacetats wurde eine Spatelspitze tert.-Butylbrenzcatechin hinzugegeben. Darauf wurde 2 h am schwachen Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 0.5 g Natriumkarbonat zur Zerstörung des Katalysators hinzugegeben und dann das unverbrauchte Vinylacetat i.V. abgezogen. Man nahm in ca. 30 ml Chloroform auf und filtrierte die Lösung durch ein Faltenfilter. Nach dem Abziehen des Chloroforms erhielt man gelbe, kristalline Gemische der N-Vinylisomeren. Die Isomeren wurden an mit Silicagel (0.05-0.2 mm) gefüllten Säulen in der bei der Trennung der Methylisomeren angegebenen Weise getrennt.

Bei der Umsetzung von XIIIa mit Vinylacetat entstanden in größeren Mengen unlösliche polymere Produkte. Bei der chromatographischen Trennung bildeten sich ebenfalls zwei Ionen, die getrennt aufgefangen wurden. Die Säule blieb nach dem Durchwandern der Zonen stark gelb gefärbt. Offenbar polymerisierten die Isomeren während der Trennung. Nur die N₁-Verbindung XLI ließ sich durch Umkristallisieren aus Methanol in tiefgelben Nadeln erhalten. Das in nur sehr geringen Ausbeuten anfallende XLII konnte nicht durch Umkristallisation gereinigt

werden. Es entstand ein gelbes amorphes, offenbar teilweise polymeres Produkt, das nicht näher charakterisiert wurde.

Verbind.	Schmp. (°C) (aus Methanol)	Ausb. (%)	Summenform. (Molgew.)	Ber. Gef.	C	H	N
XXXIII	147	25.7	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂ (202.2)	65.40	4.98	13.86	
				65.43	4.89	13.87	
XXXIV	201	40.9	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂ (202.2)	65.40	4.98	13.86	
				65.06	4.91	14.10	
XXXV	161-2	34.3	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ (224.2)	69.70	3.59	12.50	
				69.87	3.56	12.24	
XXXVI	nicht bis 340	62.0	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ (224.2)	69.70	3.59	12.50	
				69.32	3.85	12.34	
XXXVII	120-2		C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ (228.2)	68.40	5.28	12.28	
				68.57	5.31	12.50	
XXXVIII	185	87.0 4.9	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ (228.2)	68.40	5.28	12.28	
				68.58	5.20	12.29	
XXXIX	141-3	82.5	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ (250.3)	72.00	4.02	11.20	
				71.84	3.98	11.13	
XL	195	4.9	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ (250.3)	72.00	4.02	11.20	
				71.72	4.01	11.10	
XLI	nicht bis 340	43.3	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ (292.3)	65.80	4.13	18.79	
				65.87	4.22	19.09	
XLII	---	5.8	---	---	---	---	

1.9. 2.3-Dimethyl-2.3-epoxy-5-vinyl-naphthochinon (XLIV)

Diese Verbindung konnte direkt aus dem zum Hydrochinon umgelagerten Diels-Alder-Addukt aus Hexatrien und 2.3-Dimethylbenzochinon (38) mit 30 %igem H_2O_2 erhalten werden. Hierbei wurde gleichzeitig der 1.4-Dihydrobenzolring zum Benzolring dehydriert, das Hydrochinon zum Chinon oxydiert und das entstandene Chinon epoxidiert.

3 g des 2.3-Dimethyl-5-vinyl-5.8-dihydro-naphthohydrochinons wurden in 45 ml Äthanol gelöst, auf 45° abgekühlt und mit 3 g Natriumkarbonat in 7 ml Wasser und 18 ml 30 %igem Perhydrol versetzt. Nach 10 Min. wurde auf dem Wasserbad langsam erwärmt, bis die Lösung hell und anfangs ausgefallenes anorganisches Salz wieder in Lösung gegangen war. Mit Wasser wurden 2.4 g (76 %) farblose Nadeln gefällt. Schmp. 129° (zweimal aus Ligroin)

$C_{14}H_{12}O_3$	(228.2)	Ber. C: 73.60	H: 5.26
		Gef. C: 73.44	H: 5.49

1.10. Vinyl-5.6-dimethyl-5.6-epoxy-pyrazolobenzochinone (XLV - XLVIII)

In grundsätzlich gleicher Weise wurden die Epoxyde der Vinylpyrazolobenzochinone aus den entsprechenden Chinonen dargestellt.

Je 1 g der Monovinylverbindungen XXXIII, XXXIV und der Divinylverbindungen XXXVII und XXXVIII wurden in ca. 40 ml Alkohol in der Wärme gelöst. Darauf wurden 3.5 ml 30 %iges Perhydrol und 0.5 g Natriumkarbonat in 2.5 ml Wasser hinzugegeben. Die Lösungen wurden kurz auf $60 - 70^\circ$ erwärmt und dann noch 15 Min. ohne äußeres Erwärmen stehengelassen. Zu den nun nur noch sehr

schwach gelb gefärbten Lösungen wurden ca. 100 ml Wasser gegeben. Nach kurzem Stehen ließen sich farblose, kristalline Produkte absaugen. Die Ausbeuten lagen bei 1 g (ca. 90 % d.Th). In der folgenden Tabelle sind Schmelzpunkte und Analysenergebnisse der entstandenen Epoxyverbindungen XLV, XLVI, XLVII und XLVIII angegeben.

Verbindung	Schmp.	umkrist. aus $\frac{1}{2}$	Summenform. (Molgew.)	Ber. Gef.	C C	H H	N N
XLV	110-1°	P	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218.2)	60.55 60.82	4.61 5.01	12.84 12.89	
XLVI	131°	L	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218.2)	60.55 60.44	4.61 4.65	12.84 12.67	
XLVII	103-4°	P	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ (244.3)	63.90 63.88	4.94 5.04	11.45 12.03	
XLVIII	100-2°	L	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ (244.3)	63.90 63.42	4.94 4.68	11.45 11.20	

x P : Petroläther (Kp. 50-60°)
L : Ligroin (Kp. 110°)

1.11. 3-Vinyl-5.6-dimethyl-5.6-epoxy-pyrazolo-
benzochinon (XLIX)

3 g XI wurden in 50 ml Methanol mit 8 ml 30 %igem Perhydrol und 2 g Natriumkarbonat in 8 ml Wasser 10 min. am Rückfluß erhitzt. Dabei hellte sich die anfangs tieforangene Lösung etwas auf. Nach weiterer Zugabe von 4 ml Perhydrol wurde noch 15 min. weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen der nur noch schwach gefärbten Lösung säuerte man mit verd. Schwefelsäure an und gab dann 300 ml Wasser hinzu. Es fiel ein schwach orange gefärbtes kristallines Produkt aus. Nach dem Absaugen und Trocknen wurden 2.8 g (86% d.Th.) erhalten. Das Epoxyd wurde durch Umkristallisation aus Aceton/Wasser gereinigt. Es entstanden farblose Kristalle, die zwischen 185 und 200° unter teilweisem Aufschmelzen polymerisierten.

C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218.2)	Ber. C:	60.55	H:	4.61	N:	12.84
	Gef. C:	60.32	H:	4.55	N:	12.69

2. Die Polymeren

2.1. Orientierende Polymerisationsversuche

Die dargestellten Verbindungen ließen orientierend in sehr einfacher Weise auf ihre Polymerisationsfähigkeit hin sich untersuchen. Dazu wurden ca. 10-30 mg der Substanz in ein Reagenzglas gegeben und bei 70 - 90° (Glycerinbad) die zum Lösen nötige Menge DMF hinzugefügt. Nun wurde eine Spatelspitze (1-2 mg) ABN hinzugegeben (evtl. nach 5 min. noch einmal) und das Glycerinbad noch ca. 10-15 min. erwärmt. Darauf wurde zu der abgekühlten Lösung die etwa 10fache Menge Methanol

gegeben. Während bei Methanolzugabe zur Lösung in DMF die Monomeren nicht ausfielen, bildete sich, wenn eine Polymerisation eingetreten war, ein heller flockiger Niederschlag. Hatten die Monomeren zwei (oder mehr) polymerisationsfähige Vinylgruppen, so fiel schon kurz nach der Katalysatorzugabe ein unlöslicher Niederschlag aus.

Wenn auf diese Weise auch sehr inhomogene Produkte erhalten wurden, so ließ sich doch gut erkennen, wenn eine Verbindung gut polymerisationsfähig war. Ließ sich kein Polymeres fällen, so wurde der Versuch unter sorgfältiger gewählten Bedingungen, - wie unten beschrieben -, wiederholt.

Die sulfalkylierten Verbindungen wurden in Wasser polymerisiert und mit wenig Methanol gefällt. Unvernetzte Polymere wurden im Reagenzglasversuch von folgenden Verbindungen erhalten:

XI, XII, XXVI, XVIII, XIX, XXXV, XXXVI, XXXVII, XLIV, XLV, XLVI und XLIX

vernetzte Polymere wurden erhalten von:

XIIIIa, XX, XXI, XXX, XXXIX, XL, XLI, XLII, XLVII und XLVIII.

2.2. Polymerisation unter Sauerstoffausschluß

Hierzu wurden eine bestimmte Menge Substanz, Katalysator und Lösungsmittel in ein Bombenrohr (dickwandige Glasampulle) gefüllt und durch Kühlung mit flüssiger Luft eingefroren. Nun wurde mit einer Ölpumpe evakuiert, dann mit Stickstoff gespült und nach erneutem Evakuieren der

über einen Gummistopfen mit der Ampulle verbundene Dreiwegehahn geschlossen. Zum Entgasen der Lösung ließ man nun vorsichtig auftauen. Danach wiederholte man die ganze Operation noch zweimal und schmolz dann die evakuierte Ampulle mit einem Gebläse ab. Nach beendeter Polymerisation wurde wie jeweils angegeben weiterverfahren.

2.2.1. Polymerisation der Vinylpyrazolobenzochinone und ihrer Epoxyde

Je 100 mg des 1-, 2- und 3-Vinyl-5.6-dimethyl-pyrazolobenzochinons (XXXIII, XXXIV, XI), des 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinons (XLIII) sowie der entsprechenden Epoxyde (XLV, XLVI, XLIX, XLIV) wurden mit 1 mg ABN in 0.5 ml DMF 20 h bei 70° unter Sauerstoffausschluß polymerisiert. Die entstandenen Polymeren wurden mit Methanol gefällt, dann noch einmal mit Methanol aus DMF umgefällt und getrocknet. Die Ausbeuten sind in Tabelle

2.2.2. Vernetzende Copolymerisation

2.2.2.1. der sulfalkylierten Monomeren XXIX und XXX

- a) 100 mg XXIX (90 Mol %), 16 mg XXX (10 Mol %),
0.5 mg ABN, 0.15 ml Wasser
- b) 100 mg XXIX (80 Mol %), 37 mg XXX (20 Mol %),
0.5 mg ABN, 0.18 ml Wasser
- c) 100 mg XXIX (70 Mol %), 62 mg XXX (30 Mol %),
0.5 mg ABN, 0.20 ml Wasser

wurden unter Sauerstoffausschluß 48 h bei 65° polymerisiert. Es bildeten sich braungelbe, durchsichtige, feste Massen, die aber blasig waren. Bei einer Extraktion mit

Methanol entstanden spröde, leichtbröckelnde Produkte. Die zerkleinerten Copolymerisate quollen in Wasser auf das 10 - 15-fache ihres Trockenvolumens. Sie waren - auch bei einem Vernetzergehalt von 30 % - mechanisch sehr instabil.

d) 100 mg XXIX, 16 mg XXX, 1.5 mg ABN, 0.14 ml W/HOAc (1:1)

e) 100 mg XXIX, 37 mg XXX, 2 mg ABN, 0.15 ml W/HOAc (1:1)

f) 100 mg XXIX, 62 mg XXX, 2 mg ABN, 0.20 ml W/HOAc (1:1)

wurden 48 h bei 60° polymerisiert. Die festen, klaren Copolymerisate waren blasenfrei. Sie quollen in Wasser auf das 5 - 10-fache ihres Trockenvolumens und waren in gequollener Form mechanisch sehr wenig widerstandsfähig.

2.2.2.2.

600 mg XXIX wurden in 4 ml Wasser gelöst und auf eine Dowex-Kationenaustauscher-Säule (1.5 x 20 cm) gegeben. Die freie Sulfonsäure wurde mit ca. 60 ml Wasser eluiert. und das Wasser im Rotationsverdampfer abgezogen. Nach dem Trocknen wurde die Sulfonsäure in 0.5 ml DMF gelöst und in ein kleines Bombenrohr gebracht. Es wurde mit 0.03 ml Divinylbenzol (DVB, ca. 50%ig) nach Zugabe von 4 mg ABN copolymerisiert. Schon beim Erwärmen auf 35° bildeten sich in der erst klaren Lösung Flocken. Nach 20 h bei 60° war ein nur sehr schwach vernetztes Copolymerisat entstanden. Der größte Teil des DVB war getrennt polymerisiert.

2.2.2.3. Harz 1

2 Ansätze zu je 2.00 g XII, 0.20 g XIIIa in 3.3 ml DMF wurden mit 9 mg ABN 22 h bei 70° polymerisiert. Es

entstanden feste, blasenfreie gelbbraune Produkte, die mit einem Messer in grobe Stücke zerteilt und dann erst mit DMF und darauf mit Methanol extrahiert wurden. (Die Copolymerisation war so vollständig verlaufen, daß mit DMF keine niedermolekularen Anteile extrahiert werden konnten. Deshalb wurde bei Wiederholung dieser Copolymerisation nicht mehr mit DMF extrahiert.)

Die nun harten und spröden Stücke wurden getrocknet, in einer Mühle zerkleinert, gesiebt und die Fraktion 0.5 - 0.2 mm abgetrennt.

3.0 g des bei 60° i.V. getrockneten Copolymerisats wurden in 60 ml wässriger Kalilauge (1.2 g KOH) 1 h bei Raumtemperatur gequollen. Dann wurde noch 1 h auf 35° (Wasserbad) erwärmt. Nun wurden 30 ml der überstehenden Lösung abdekantiert, 3,0 g Propansulton hinzugegeben und bei 30° 2 h vorsichtig gerührt. Das erst gelbbraune Copolymerisat nahm während der Sulfalkylierung eine gelbe Farbe an. Es wurde in eine kleine Säule gespült und mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur quantitativen Überführung in die K-Form tropfte man nun solange eine ca. 2 n KCl-Lösung durch die Säule, bis die austretende Lösung neutralreagierte. Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser wurde das Harz in eine weite Schale gegeben, 3 Tage an der Luft getrocknet, noch einmal gesiebt und dann in einem Wägegläschen unter Luftausschluß aufbewahrt. Das Harz wurde in dieser Form für weitere Untersuchungen verwendet. Ausbeute: 4.60 g

2 Proben dieses Harzes wurden bei 100° i.V. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der aus der Gewichtsabnahme ermittelte Wassergehalt betrug 10.0 %.

2.2.2.4. Harz 2

1.103 g XII und 0.167 g XXXIX wurden in 1.6 ml DMF mit 5 mg ABN 22 h bei 70° polymerisiert. Das Copolymerisat wurde wie oben extrahiert, zerkleinert und sulfalkyliert. Das hellgelbe Harz wurde ebenfalls in der lufttrockenen K-Form (10 % Wassergehalt) aufbewahrt.

2.2.2.5. Harz 3

2.002 g XLIX und 0.242 g XLVII wurden in 1.6 ml DMF mit 5 mg ABN 20 h bei 70° polymerisiert. Das feste, farblose, durchsichtige Produkt wurde extrahiert, zerkleinert und wie oben sulfalkyliert. Das sulfalkylierte Copolymerisat wurde in eine ummantelte Sküde, die mit einem Umlaufthermostaten auf 60° erwärmt war, gespült und dann solange eine Kaliumjodidlösung in 50 %iger Essigsäure langsam hindurchgetropft (ca. 2 h), bis die austretende Lösung nur noch eine schwache Gelbfärbung zeigte. Das anfangs farblose Harz war tiefgelb geworden. Es wurde mit Wasser gewaschen und lufttrocken aufbewahrt. Seine mechanische Stabilität erreichte nicht die der Harze 1 und 2.

2.2.2.6. Harz 4

2.00 g XLIV, 0.86 g Methacrylsäure und 0.19 g DVB wurden in 2.5 ml DMF mit 3 mg ABN bei 75° 24 h polymerisiert. Das klare, farblose Copolymerisat wurde extrahiert, getrocknet, in einer Mühle zerkleinert und die Fraktion 0.2 - 0.1 mm ausgesiebt.

1 g des Copolymerisats wurde nun in 40 ml 90%iger Essigsäure mit 5 g Kaliumjodid am Rückfluß erhitzt. Nach 2 h wurde die durch abgeschiedenes Jod dunkel-

violett gefärbte Lösung abdekantiert und durch eine neue KJ-Lösung ersetzt. Die Lösung wurde sooft erneuert, bis sie nach 10 minütigem Erhitzen mit dem Copolymerisat nur schwach gelb gefärbt blieb. Dann wurde mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt ein gelb gefärbtes, in Wasser nicht und in Essigsäure oder wässriger Kalilauge nur schwach quellbares Harz mit ausreichenden mechanischen Eigenschaften.

2.3. Austauschkapazität

Eine bekannte Menge des sulfalkylierten Harzes (ca. 1 m Äq) wurde in eine kleine Säule gespült. Nun wurde das Harz quantitativ in die H-Form überführt, indem man erst 100 ml ca. 4 n H_2SO_4 und dann 25 ml 2 n H_2SO_4 p.a. langsam hindurchfließen ließ. Darauf wurde mit 150 ml dest. Wasser neutral gewaschen und nun solange langsam 2 n KCl-Lösung hindurchgetropft, bis die austretende Lösung den gleichen p H-Wert zeigte wie die hinzuge-tropfte. Die entstandene Salzsäure wurde mit 0.1 n KOH titriert.

2.4. Redoxkapazität

In ein Glasröhrchen ($d \approx 2$ cm, $h \approx 6$ cm), das einen Boden aus einer G 1-Fritte und einen Drahtbügel aus Platindraht besaß, wurden ca. 0.2 g des zu untersuchenden Harzes eingewogen. Es wurde dann in ein Glasgefäß gebracht, das mit Stopfen, an dem sich ein Bunsen-ventil befand, verschlossen werden konnte. Man reduzierte mit ca 100 mg NaBH_4 in 15 ml 1 n KOH unter Stickstoff. Nach zwei Tagen wurde das reduzierte Harz aus der Reduktionslösung gehoben und unter Stickstoff mit 1 n KOH, mit Wasser und schließlich mit 2 n H_2SO_4

gewaschen. Diese Operationen wurden möglichst rasch durchgeführt, um eine Rückoxydation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Das Glasröhrchen mit dem Harz wurde nun in ein bauchiges, nach unten konisch zulaufendes Gefäß gebracht und hier unter Stickstoff noch einmal mit einer Lösung von 50 mg NaBH_4 p.a. in 10 ml 1 n KOH versetzt. Nach zwei Tagen wurde das Boranat unter Stickstoff mit 20 ml sauerstofffreier 2 n H_2SO_4 zerstört. Die H_2SO_4 -Zugabe mußte sehr vorsichtig erfolgen, damit nicht durch Aufschäumen Boranat-Lösung gegen die obere Gefäßwand gespritzt wurde. Nach völliger Zersetzung des Boranats (keine Gasentwicklung mehr) wurden unter einem CO_2 -Strom aus einem Tropftrichter 20 ml 0.1 m $\text{NH}_4 \text{Fe}(\text{III})(\text{SO}_4)_2$ in 2 n H_2SO_4 zugegeben. Danach entfernte man die Gasspüleinrichtung und den Tropftrichter und verschloß das Gefäß. Nach 24 h wurde das Glasröhrchen mit dem Harz unter CO_2 aus der Oxydationslösung genommen, mit wenig ausgekochter 2 n H_2SO_4 gewaschen und die Oxydation mit 0.05 m $\text{NH}_4 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (30 ml) in einem anderen Gefäß fortgeführt. Innerhalb von 70 Tagen wurde die Oxydationslösung in erst wöchentlichen und dann 14-tägigen Abständen erneuert. Das gebildete Fe^{++} wurde in Gegenwart von Phosphorsäure manganometrisch (0.02 n KMnO_4) titriert.

2.5. Potentiometrische Titration der sulfalkylierten Monomeren XXVIII, XXIX und XXX

Die Verbindungen wurden reduktiv mit einer ca. 0.1 n TiCl_3 -Lösung, die durch Verdünnen der käuflichen salzsauren TiCl_3 -Lösung auf das 10-fache Volumen erhalten wurde, titriert. Der pH-Wert dieser Reduktionslösung wurde mit einer Glaselektrode als 0.34 bestimmt. Nun wurde eine wässrige Salzsäure gleichen pH-Wertes aus

konz. HCl p.a. und ausgekochtem, tridestilliertem Wasser hergestellt. In eine ummantelte, mit Reinststickstoff gespülte Zelle wurden ca. 1 m Äq des Chinons und ca. 130 ml der wässrigen Salzsäure gegeben. Das Reduktionsmittel wurde, nachdem sich gegen eine Kalomelelektrode ein konstantes Potential eingestellt hatte, 0.5 ml-weise hinzugegeben. Ca. 8 min nach jeder Zugabe war das Potential der Lösung konstant.

Bei der Bestimmung des Mittelpunktspotentials wurde für die Umrechnung auf $\text{pH}=0$

$$\frac{RT}{F} \ln [H^+] = -59.2 \cdot \text{pH}$$

und für die gesättigte Kalomelelektrode bei 25° der Wert $+ 244.4 \text{ mV}$ verwendet.

Die gefundenen Potentiale sind im allgemeinen Teil (Seite 52, Tabelle 8) angegeben.

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, vinylsubstituierte Chinone darzustellen und zu untersuchen, inwieweit sie zur Herstellung von Redoxharzen geeignet waren.

Durch 1.3-dipolare Addition von Vinyl Diazomethan an 2.3-Dimethylbenzochinon, Naphthochinon und Benzochinon wurden 3-Vinyl-5.6-dimethyl-pyrazolobenzochinon (XI), 3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (XII) und 3.6-Divinyl-bispyrazolobenzochinon (XIIIa) erhalten. Diese Verbindungen sind die ersten beschriebenen vinylsubstituierten heterocyclischen Chinone.

Die Vinyl-pyrazolochinone erwiesen sich als chemisch stabile Verbindungen, die in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd mit radikalbildenden Katalysatoren polymerisierbar waren. Die Verbindung XIIIa wirkte dabei durch ihre zwei Vinylgruppen als Vernetzer. Die Chinone konnten am sekundären Stickstoffatom des Pyrazolringes leicht alkyliert werden. Da bei den Pyrazolochinonen ein tautomeres Gleichgewicht zwischen der N_1 -H- und der N_2 -H-Form bestand, wurde bei Alkylierungen meist ein Isomerengemisch erhalten, das sich dünn-schicht- und auch säulenchromatographisch auf-trennen ließ. Bei den durchgeführten Reaktionen (Methylierung, Sulfalkylierung und Vinylierung) wurde beobachtet, daß bevorzugt die N_1 -Isomeren entstanden, wenn die 3-Stellung des Pyrazolringes durch die Vinylgruppe substituiert war. Bei unsubstituierter 3-Stellung erhöhte sich der Anteil der N_2 -Isomeren wesentlich. Da dieser Effekt sich mit zunehmender Größe des eintretenden Substituenten verstärkte (Methyl < Vinyl < Sulfalkyl), konnte daraus geschlossen werden, daß das Verhältnis der entstehenden Isomeren durch sterische Verhältnisse am Pyrazolring beeinflußt wurde. Durch Umsetzung der Alkalisalze der Vinyl-pyrazolochinone mit Propan- oder

Butansulton entstanden in guten Ausbeuten die 1-Sulfalkyl-pyrazolochinone. Am N_2 -Atom sulfalkylierte 3-Vinyl-pyrazolochinone konnten nicht isoliert werden. Die Sulfalkylierung führte zu kristallinen, sehr gut in Wasser löslichen Verbindungen bzw., - an vernetzten Copolymerisaten durchgeführt -, zu in Wasser gut quellbaren Produkten.

Versuche, durch Umsetzung der Pyrazolochinone mit Vinylsulfonsäuremethylester zu Sulfoäthylverbindungen zu gelangen, führten nicht zum Erfolg; es entstanden nicht näher charakterisierte, unter drastischeren Bedingungen sogar teilweise polymere, Produkte.

Eine weitere Gruppe von vinylsubstituierten Pyrazolochinonen war durch Quecksilberacetat-katalysierte N-Vinylierung mit Vinylacetat zugänglich. Sowohl die 3-Vinylpyrazolochinone wie auch - durch Diazomethan-addition hergestellte - in 3-Stellung unsubstituierte Chinone ließen sich in guten Ausbeuten umsetzen. Es entstanden Isomerengemische, wobei das Ausbeutenverhältnis der Isomeren dadurch bestimmt wurde, ob sich in 3-Stellung Wasserstoff oder die Vinylgruppe befand. Die entstandenen Mono-, Di- und Tetravinylpyrazolochinone waren den 3-Vinylverbindungen XI, XII und XIIIa gegenüber dadurch im Nachteil, daß sie keine freie N-H-Bindung mehr hatten und deshalb nicht durch Sulfalkylierung hydrophil gemacht werden konnten. Die Divinylverbindungen dienten jedoch selbst oder in Form eines Derivates (s.u.) als Vernetzer.

Die N-Vinylgruppen der Pyrazolonaphthochinone und auch der Bispyrazolobenzochinone ließen sich radikalisch polymerisieren. Dagegen waren die N-Vinyl-pyrazolobenzochinone und auch die Diazetate der entsprechenden Hydrochinone nicht polymerisationsfähig.

Wie die letztgenannten Verbindungen ließen sich auch das schon in der Diplomarbeit dargestellte 2.3-Dimethyl-5-vinylnaphthochinon und die Derivate des entsprechenden Hydrochinons (Diacetat, Dibenzoat und Dimethyläther) nicht polymerisieren. Im Verlauf der Arbeit wurde nun ein Weg gefunden, auch zu Polymerisaten und Copolymerisaten dieser Chinone zu gelangen. Es wurde nämlich beobachtet, daß die 2.3-bzw. 5.6-Epoxyderivate dieser Verbindungen radikalisch und auch schon thermisch sehr leicht polymerisierten. Auch das 3-Vinyl-5.6-dimethyl-5.6-epoxy-pyrazolobenzochinon (XLIX) ließ sich besser als das entsprechende Chinon (XI) polymerisieren. Die Epoxyde konnten - auch als Polymere - reduktiv mit Kaliumjodid in Eisessig/Wasser wieder in die Chinone verwandelt werden.

Es konnte noch keine völlig befriedigende Erklärung für dieses unterschiedliche Polymerisationsverhalten der Vinylchinone und ihrer Epoxyde gefunden werden. Ein möglicher Grund wäre, daß durch die Epoxydierung die Konjugation der Vinylgruppe auf ein kleineres aromatisches System beschränkt und dadurch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einsamen Elektrons im gebildeten Radikal an der Vinylgruppe größer wurde. Die NMR-Spektren gaben keinen Hinweis auf andere mögliche Gründe wie z.B. eine sterische Hinderung der Vinylgruppe in Chinonen. Sie bestätigten aber die vorgenommene Zuordnung der N-Vinylisomeren.

In der folgenden Tabelle ist eine Aufstellung der in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Verbindungen gegeben.

Die mit einem Kreuz gekennzeichneten Verbindungen XVIII, XIX, XXXI und XXXII sind in der Literatur schon beschrieben. (42, 36, 29). XLIII wurde in der Diplomarbeit hergestellt (38). Außer dem Schmelzpunkt ist bei den durch Methylierung,

Sulfalkylierung oder Vinylisierung gewonnenen Verbindungen die Ausbeute angegeben und - soweit beobachtet - die charakteristische IR-Bande.

	R_1	R_2	Nr.	Schmelz	Ausbeute %	IR-B cm ⁻¹
	H	H	XXXI ⁺	~ 280(Z.)		
	H	CH ₃	—	134-7	48,5	
	H	CH=CH ₂	XXXIII	147	25,7	
	CH=CH ₂	H	XI	247(Z.)		
	CH=CH ₂	CH ₃	XXVI	142-4	80,0	
	CH=CH ₂	(CH ₂) ₃ SO ₃ K	XXVIII	—	84,0	
	CH=CH ₂	CH=CH ₂	XXXVII	120-2	87,0	
	H	CH ₃	—	106	39,0	
	H	CH=CH ₂	XXXIV	201	40,9	
	CH=CH ₂	CH ₃	—	222-9	8,8	
	CH=CH ₂	CH=CH ₂	XXXVIII	185	4,9	
	H	CH=CH ₂	XLV	110-11		
	CH=CH ₂	H	XLIX	pol. ab 185		
	CH=CH ₂	CH=CH ₂	XLVII	103-4		
	H	CH=CH ₂	XLVI	131		
	CH=CH ₂	CH=CH ₂	XLVIII	100-2		
	CH=CH ₂		XLIII ⁺	118		
	CH=CH ₂		XLIV	129		
	H	H	XXXII ⁺	> 300		
	H	CH ₃	XVIII ⁺	181	49,3	932
	H	CH=CH ₂	XXXV	161-2	34,3	926
	CH=CH ₂	H	XII	205-15(Z.)		
	CH=CH ₂	CH ₃	—	142-3	74,0	930
	CH=CH ₂	(CH ₂) ₃ SO ₃ K	XXIX	—	79,8	928
	CH=CH ₂	CH=CH ₂	XXXIX	141-3	82,5	924
	H	CH ₃	XIX ⁺	312-4	40,8	975
	H	CH=CH ₂	XXXVI	—	62,0	977
	CH=CH ₂	CH ₃	—	235-9	13,5	989
	CH=CH ₂	CH=CH ₂	XL	195	4,9	979

die verwendeten Vernetzer ebenfalls eine Chinonfunktion enthielten. Sie zeigten neben guter Quellbarkeit, ausreichender mechanischer Stabilität und hoher Redoxkapazität eine bemerkenswert hohe chemische Stabilität. Diese chemische Stabilität war möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Sulfalkylierung unter sehr schonenden Bedingungen vorgenommen werden konnte. Deshalb wurde hier, - im Gegensatz zu der unter viel drastischeren Bedingungen durchgeführten Sulfonierung -, die Polymerenkette nicht angegriffen.

Aus 3-Vinyl-5.6-dimethyl-5.6-epoxy-pyrazolobenzochinon (XLIX) und dem Epoxyd (XLVII) des Divinylchinons (XXXVII) wurde ein Copolymerisat hergestellt, das anschließend sulfalkyliert und dann in einer Säule mit Kaliumjodid in die Chinonform überführt wurde. Das erhaltene Produkt zeigte die oben erwähnten guten Eigenschaften; nur war seine mechanische Stabilität bei einem Vernetzergehalt von 10 Mol % noch nicht ausreichend.

Ein aus 2.3-Dimethyl-2.3-epoxy-5-vinyl-naphthochinon (XLIV), Methacrylsäure und Divinylbenzol hergestelltes Harz ließ sich nur teilweise in die Chinonform überführen. Es war wegen seiner geringen Quellbarkeit und niedrigen Redoxkapazität den Harzen auf Pyrazolobenzochinonbasis unterlegen, zeigte aber, daß es prinzipiell auch möglich ist, zu Redoxharzen auf der Basis von Vinyl-naphthochinonen über deren Epoxyde zu gelangen.

L i t e r a t u r

1. Farbenfabriken Bayer A.G. (Erf. H.Lauth) DBP 972626 (1944) C. 1960, 8640
2. G. Manecke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 189
3. G. Manecke, Ch. Bahr, Naturwissenschaften 44 (1957) 260; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62 (1958) 311; Ch. Bahr Dissertat., Berlin 1958
4. S.E. Hunt, A.S. Lindsey, J.Chem.Soc. (Lond.) 1962 4550
5. G. Izoret, C.R. hebd. Séances Acad.Sci. 253 (1961) 274
6. A.A. Berlin, N.G. Matveeva, Izvest.Akad.Nauk SSSR, Otdel. Khim.Nauk. 1959 (2260); C.A. 54 10946 d
7. V.P. Parini, Z.S. Kazakova, M.N. Okorokova, A.A.Berlin, Vycokomolekul. Soedin. 4 (1962) 510;
8. N.N. Semenov, J. Polymer. Sci. 55 (1961) 588
9. I.H. Öppdegraff, H.G. Cassidy, J.Amer. Chem. Soc. 71 (1949) 407
10. A. Etienne, G. Izoret, F. Moritz, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 249 (1959) 708
11. M. Fernandez-Refojo, Yue-Liang Pan, K.A. Kun, H.G. Cassidy, J.org. Chem. 25 (1960) 416
12. G. Manecke, G. Bourwieg, Makromol. Chem. 99 (1966) 175
13. G. Manecke, W. Storck, Makromol. Chem. 75 (1964) 159
14. M.L.B. Rao, B. Mukerjee, S.E.Palit, Chem. and Ind. (1961) 145
15. B. Sansoni, Dissert. München 1956

16. W. Kern, R.C. Schulz, Angew. Chem. 69 (1957) 153
17. K.A. Kun, J. Polymer. Sci. Part A 3 (1965) 1833
18. L.D. Taylor, J. appl. Polymer. Sci. 6 (1962) 13
19. Eastmann Kodak Co. (Erf. L.M.Minsk, W.O. Kenyou)
USA-Pat. 2 710 801 ; C.A. 49 13 807 e
20. A. Etienne, G. Izoret, C.R. hebd. Séances Acad.Sci.
252 (1961) 211
21. G. Izoret *ibid.* 254 (1962) 671
22. G. Manecke, G. Koszmehl, Makromol.Chem. 80 (1964) 22
23. S. Singer, Dissertat. Berlin 1963
24. R.K. Quisenberg, Diss. Abstr. 22 (1961) 76
25. K.A. Kun, H.G. Cassidy, J.org.Chem. 26 (1961) 3223;
J.polym.Sci. 56 (1962) 83
26. F.M. Sartori, Chem. Reviews 63 (1963) 279
27. H.v. Pechmann, Ber. 28 (1895) 855
28. H.v. Pechmann, E. Seel, *ibid.* 32 (1899) 2292
29. L.F. Fieser, M.A.Peters, J.Amer. Chem. Soc. 53 (1931)
4080
30. H. Brockmann, T. Reschke, Tetrahedron Letters
1965 4593
31. R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961 357
32. W.E. Noland, R.J. Sundberg, J.org. Chem. 28 (1963) 884
33. a) Ch.D.Hurd, S.C. Lui, J.Amer.chem.Soc. 57 (1935) 2656
b) D.W.Adamson, J. Kenner, J.Chem. Soc.(Lond.) 1935 286
c) D.W.Adamson, J. Kenner, *ibid.* 1937 1551
d) J.Marx, L.Marx-Moll, Chem. Ber. 87 (1954) 1499

34. a) I. Tabushi, K. Takagi, R. Oda, J.Chem.Soc.Jap.
85 (1964) 701
b) I. Tabushi, K. Takagi, R. Oda, Tetrahedron Letters
1964 2075
35. A. Ledwith, D.Parry, J.Chem.Soc. (B) 1967 41
36. C.J.P. Spruit, Rec. trav. Chim. 74 (1955) 737
37. L.F. Fieser, J.Amer. chem. Soc. 78 (1956) 778
38. G. Ramlow, Diplomarbeit, Berlin 1965
39. B. Eistert, H. Fink, A. Müller, Chem.Ber. 95 (1962)
2403
40. W.J. Awad, A. Boulos, Canad.J.Chem. 42 (1964) 2665
41. a) H.Brockmann, H. Vorbrueggen, Chem.Ber.
95 (1962) 810
b) H.Brockmann, K.v.d. Merwe, A.Zeeck, ibid.
97 (1964) 2555
42. H.Brockmann, T.Reschke, Tetrahedron Letters
1965 4593
43. E. Bergmann, F. Bergmann, J.org. Chem. 3 (1939) 125
44. K. Chandrasenan, R.H.Thomson, J.Chem.Soc. 1966 123
45. a) J.A. Hellberger, G. Manecke, H.M. Fischer
Liebigs Ann. Chem. 562 (1949) 23
b) J.A. Hellberger, G. Manecke, R. Heyden,
ibid. 565 (1949) 22
46. H. Distler, Angew. Chem. 77 (1965) 291
47. H. Lüssi, Helv. 49 (1966) 1681
48. F. Helfferich, Ionenaustauscher, Bd. I, Verlag Chemie
Weinheim/Bergstr., 1959, S. 92-98, 116

49. K. Uno, M. Hashimoto, H.G. Cassidy, IUPAC-Tagung, Tokyo 1966, Preprints (3.2.12)
50. G. Manecke, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 189
51. W.Wood, J.physic. Chemie 61 (1957) 832
52. E.W. Baumann, U.S.At.Energy Comm. D.P.-477 (1960); C.A. 54 19084 f
53. W. Storck, Dissertation, Berlin, 1963
54. C. Creutzburg, Dissertation, Berlin 1967
55. B. Eistert, Angew. Chem. 55 120 (1942)
56. Houben-Weyl, "Stickstoff II/III" S. 651

L e b e n s l a u f

Am 4. Januar 1940 wurde ich, Gerhard Ramlow, in Berlin-Neukölln als Sohn des Schriftstellers Dr. Gerhard Ramlow und seiner Ehefrau Helga, geb. Schüppel, geboren. Im Oktober 1945 wurde ich in Berlin-Schmöckwitz eingeschult. Ich besuchte die Schule in Ost-Berlin bis zur "Mittleren Reife". Am 15.9.1955 zog meine Familie nach West-Berlin. Hier setzte ich den Schulbesuch am Leibniz-Gymnasium Berlin-Kreuzberg bis zum Abitur 1959 fort.

Im SS 1959 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert und bestand im Juli 1961 die Diplomvorprüfung. Im März 1964 bestand ich die Diplomprüfung und begann anschließend unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit "Über 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon 1.4", beendete sie im Mai 1965 und nahm darauf die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

